Muspratt's

Theoretische, praktische und analytische

Chemie,

in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Frei bearbeitet von Dr. F. Stohmann.

Fortgesetzt

von

Bruno Kerl,
Professor an der Königl. Bergakademie in Berlin.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten aus dem Atelier von Mezger und Probst in Braunschweig.

Zweite
verbesserte und vermehrte Auflage.

Dritter Band.

Harze — Mangan.

Braunschweig,
C. A. Schwetschke und Sohn.
(M. Bruhn.)
1868.

Bemerkung.

Die im Texte gebrauchten rationellen oder empirischen Formeln beziehen sich auf die hierunter angegebenen älteren Atomgewichte. Zur Vergleichung damit sind auch die neueren, wegen ihres eigenthümlichen Verhältnisses zur specifischen Wärme (S. 107) theilweise verdoppelten Atomgewichte hergesetzt, bei deren Anwendung sich die Schreibweise der chemischen Formeln ändert, wenn darin Elemente mit nicht verdoppeltem Atomgewicht vorkommen. Auf diese Weise verwandelt sich z. B. die Formel für schwefelsaures Kali aus $KO.SO_3$ oder KSO_4 in K_2SO_4.

Ausführliches über die neue Anschauungsweise der chemischen Vorgänge und ihre Darstellung in Formeln und Symbolen findet sich unter Anderem in Rammelsberg's Grundriß der unorganischen Chemie gemäß den neueren Ansichten. Berlin 1867.

		Alte Atomgewichte.	Neue Atomgewichte.
Aluminium	Al	13,7	27,4
Antimon	Sb	122	122
Arsen	As	75	75
Baryum	Ba	68,5	137
Beryllium	Be	4,7 7,1	
Blei	Pb	103,5	207
Bor	B	10,9	10,9
Brom	Br	80	80
Cadmium	Cd	56	112
Calcium	Ca	20	40
Cäsium	Cs	133	133
Cerium	Ce	46	
Chlor	Cl	35,5	35,5
Chrom	Cr	26,1	52,2
Didym	D	47,5	95
Eisen	Fe	28	56
Erbium	Er	56,3	112,6
Fluor	F	19	19
Gold	Au	197	197
Indium	In	36,5	73
Jod	J	127	127
Iridium	Ir	99	198
Kalium	K	39,1	39,1
Kobalt	Co	29,4	58,8
Kohlenstoff	C	6	12
Kupfer	Cu	31,7	63,4
Lanthan	La	46,4	92,8
Lithium	Li	7	7
Magnesium	Mg	12	24
Mangan	Mn	27,5	55
Molybdän	Mo	48	96
Natrium	Na	23	23
Nickel	Ni	29,4	58,8
Niobium	Nb	48,8	97,6
Osmium	Os	99,6	199,2
Palladium	Pd	53,3	106,6
Phosphor	P	31	31
Platin	Pt	98,7	197,4
Quecksilber	Hg	100	200
Rhodium	Rd	52,2	104,4
Rubidium	Rb	85,4	85,4
Ruthenium	Ru	52,2	104,4
Sauerstoff	O	8	16
Schwefel	S	16	32
Selen	Se	39,7	79,4
Silber	Ag	108	108
Silicium	Si	14	28
Stickstoff	N	14	14
Strontium	Sr	43,8	87,6
Tantal	Ta	68,8	137,6
Tellur	Te	64	128
Thallium	Tl	204	204
Thorium	Th	57,86 115,72	
Titan	Ti	25	50
Uran	U	60	120
Vanadium	V	68,6	137,2
Wasserstoff	H	1	1
Wismuth	Bi	210	210
Wolfram	W	92	184
Yttrium	Y	30,85	61,70
Zink	Zn	32,6	65,2
Zinn	Sn	59	118
Zirkonium	Zr	44,8	89,6

Inhalt des dritten Bandes.

Harze und Balsame.

Zahlreiche Pflanzenfamilien enthalten eigenthümliche Flüssigkeiten von mehr oder weniger dicker Consistenz und meistens besonderem Geruch, die sich in eigenthümlichen Behältern absondern, freiwillig oder nach dem Oeffnen derselben austreten und an der Luft fest werden. Man nennt sie Balsame, und die Organe, in denen sie sich bilden und ansammeln, Balsamdrüsen und -Behälter. Ursprünglich bezeichnete man mit dem Namen Balsam das Product des Balsamstrauches, Balsamodendron Gilladense, aber man übertrug später den Namen auch auf analoge Producte anderer Pflanzen, überhaupt auf äußerlich demselben ähnliche Stoffe. Alle diese Balsame sind keine einfachen Körper, sondern Gemenge zweier, meist mehrer verschiedener, fester und flüssiger, oder vielmehr Auflösungen der festen in den flüssigen; die festen Bestandtheile nennt man Harze, die flüssigen ätherische Oele. In Frankreich nennt man Balsame nur die Ausflüsse, die Benzoe- oder Zimmtsäure enthalten, und zählt dazu auch die durch Erhärten derselben sich bildenden Harze, wenn sie diese Säuren enthalten; in Deutschland rechnet man aber alle Producte von den oben angegebenen Eigenschaften dazu, ohne Rücksicht auf die Bestandtheile.

Die Balsame sind meist honigdicke Flüssigkeiten, haben verschiedenes specifisches Gewicht, einen meist eigenthümlichen Geruch und meist scharfen Geschmack, werden meistens an der Luft durch Verdunstung oder Sauerstoffaufnahme fest; stark erhitzt brennen sie mit leuchtender Flamme und hinterlassen schwer verbrennliche Kohle. — Die Balsamdrüsen finden sich durch die ganze Pflanze zerstreut, besonders in der Nähe der Oberfläche; bei einigen einheimischen Pinusarten sammelt er sich darin in so bedeutender Menge an, daß die Oberhaut der Rinde dick aufgetrieben wird, sogenannte Balsambeulen bildet, die beim Oeffnen ihren Inhalt in reichem Maße ausfließen lassen. Die Balsamdrüsen haben keine eigene Zellwand, sie sind Hohlräume zwischen den Zellen und mit einer Schicht sehr dünnwandiger, von dem umgebenden Zellgewebe abweichender Zellen ausgekleidet, die den Balsam secerniren; aus welchem Bestandtheile der Pflanze er sich hier aber bildet, ist noch nicht bekannt.

Außer diesen natürlichen Balsamen finden in der Pharmacie verschiedene Gemenge fester und flüssiger Körper von ähnlicher Consistenz Anwendung, die sogenannten künstlichen Balsame, die hier natürlich keine Berücksichtigung finden können.

Treten die Balsame aus ihren Behältern aus, so erhärten sie, wie angeführt, nach und nach und hinterlassen die Harze. Aber auch in den Pflanzen selbst geht diese Umwandlung zuweilen vor, so namentlich bei alten Baumstämmen. Schacht fand in solchen von Pinus Canariensis sämmtliche Zellen des Holzes mit Harz erfüllt. Oefter finden sich die Harze in den Pflanzen auch gemengt mit Gummi, Schleim rc. in den sogenannten Milchsäften; diese hinterlassen beim Verdunsten daher auch die Harze nicht rein, sondern gemengt mit den neben ihnen vorkommenden Stoffen, also wesentlich andere Producte, die man von den echten Harzen als Gummiharze (s. Gummi) unterscheidet. Nicht nur der pflanzliche Organismus producirt Harze, es finden sich auch im Thierreiche unter den Absonderungen verschiedener drüsiger Organe harzartige Körper, und das Mineralreich besitzt mehrere von durchaus harzartiger Natur; diese sind zum Theil bestimmt Producte einer vorweltlichen Pflanzenwelt, während andere entschieden jüngere Bildungen, jedoch unter Verhältnissen entstanden sind, die berechtigen, sie zu den Mineralien zu zählen; man nennt sie fossile oder Erdharze. Auch finden sich als Zersetzungsproducte vieler organischer Körper, wie sie bei deren Verwesung oder bei deren Behandlung mit chemischen Agentien auftreten, nicht selten Substanzen, die in ihren äußeren Eigenschaften den Harzen sehr ähnlich sind; diese sogenannten harzartigen Körper sind aber meistens noch nicht chemisch charakterisirt, sie sind meistens Zwischenproducte bei den Zersetzungen und gehen bei weiterer Zersetzung in einfache, bestimmt charakterisirte Verbindungen über.

Die Harze sind in ihren Eigenschaften so sehr verschieden, daß danach sich nur wenige generelle Unterscheidungsmerkmale anführen lassen. Nach der Consistenz theilt man sie wohl ein in Hartharze und Weichharze, erstere bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, letztere knetbar: eine Unterscheidung, die sehr unwesentlich und durchaus nicht genau ist, indem die Consistenz durch den Rückhalt an ätherischem Oel bedingt ist, ein Verlust daran durch längeres Aufbewahren die-

selbe verändern, das Harz also in eine andere Classe bringen würde. Ihre Form und Farbe sind sehr verschieden; viele, besonders die rasch erhärtenden, zeigen noch deutlich die Form der Tropfen, in denen der Balsam ausfloß, während andere, die vor dem völligen Erhärten gesammelt und durch Zusammenkneten in größere Massen gebracht wurden, sowie die durch Einwirkung von Wärme erhaltenen oder künstlich vom ätherischen Oel befreiten natürlich keine bestimmte Form zeigen können. Die Farbe ist ebenfalls sehr verschieden, entweder den Harzen eigenthümlich und dann bei einigen sehr charakteristisch, oder durch die Bearbeitung modificirt. Sehr viele sind im reinen Zustande durchsichtig, dann aber oft durch Wassergehalt getrübt; andere sind auch im reinen Zustande durchscheinend bis ganz undurchsichtig. Der Bruch ist bei den härteren muschlig, mehr oder weniger glänzend. Ihr specifisches Gewicht variirt von 0,92 bis 1,2. In kaltem Wasser bleiben sie unverändert, in warmem Wasser erweichen sie meistens und werden knetbar, beim Kochen damit verlieren sie ätherisches Oel und können so ganz davon befreit werden. Beim trocknen Erhitzen schmelzen sie, oft unter Entweichen von Wasser, fast immer unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, theils in Folge von Verflüchtigung noch vorhandenen ätherischen Oels, theils bei höherer Temperatur in Folge der Bildung flüchtiger Zersetzungsproducte. Der Rückstand färbt sich dabei immer dunkler, bläht sich mehr und mehr auf und hinterläßt schließlich eine sehr poröse, an der Luft schwer verbrennliche Kohle und wenig Asche. In Wasser lösen sich die Harze nicht, geben aber namentlich in der Wärme vorhandene lösliche Stoffe, als Benzoe-, Zimmt-, Bernsteinsäure an dasselbe ab. In ihrem Verhalten gegen Alkohol weichen sie sehr von einander ab; einige lösen sich darin leicht bei gewöhnlicher Temperatur, andere schwer oder gar nicht, selbst nicht bei Siedhitze; Bonastre unterschied danach die in kaltem Alkohol unlöslichen als Halbharze (Sous-resines). Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung von Harz getrübt, beim Verdunsten giebt sie zuweilen einen krystallinischen, meist aber einen harzartigen Rückstand. Viele Harze lassen sich durch Alkohol in einfachere Bestandtheile zerlegen. Gegen Aether, ätherische und fette Oele, Schwefelkohlenstoff, Benzol ꝛc. verhalten sie sich ebenfalls sehr verschieden; unlösliche quellen oft bei längerem Stehen damit auf und lösen sich dann leichter. Eine ähnliche Wirkung hat oft die Hitze, indem viele sonst unlösliche Harze durch längere Einwirkung einer höheren Temperatur leichter löslich werden, wogegen andere dadurch ihre Löslichkeit ganz oder theilweise verlieren.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt die meisten Harze unter Entwicklung von Stickoxydgas und Bildung verschiedener, zum Theil nicht näher bekannter, zum Theil wohl bekannter Verbindungen; die Endproducte sind meistens Pikrin-, Oxal-, Sebacin-, Campher- und Camphresinsäure. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich in der Kälte viele Harze ohne Zersetzung und werden durch Wasserzusatz unverändert gefällt; andere entwickeln damit schon bei gewöhnlicher Temperatur, alle in der Wärme schweflige Säure und geben eine kohlige, mannigfache Zersetzungsproducte enthaltende Masse. Concentrirte Salzsäure und Essigsäure lösen viele in geringer Menge unverändert.

Mit Metalloxyden gehen sie eigenthümliche Verbindungen ein, die sogenannten Resinate; die Alkaliresinate sind in Wasser löslich, schäumen stark und heißen wegen ihrer großen Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Seifen auch wohl Harzseifen; von ersteren unterscheiden sie sich aber dadurch, daß ihre Lösungen beim Concentriren keinen Seifenleim bilden und durch Kochsalz keine Seife ausscheiden; die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind in Wasser gewöhnlich schwer löslich, die mit den Erden und den Oxyden der schweren Metalle darin unlöslich, in Aether und Alkohol verschieden löslich. Alle werden durch Säurezusatz zersetzt, wobei die sich ausscheidenden Harze Wasser aufnehmen, das sie bei 100° noch nicht verlieren; diese sogenannten Hydrate geben durch Oxydation negativere Harze. Aus diesem Verhalten vieler Harze gegen Metalloxyde läßt sich schließen, daß sie Säuren sind, und diese Ansicht wird noch dadurch unterstützt, daß die alkoholische Lösung der mit Metalloxyden sich verbindenden Harze sauer reagirt. Unverdorben theilt die Harze nach ihrem Verhalten gegen Basen in folgende vier Gruppen:

1) stark elektro-negative Harze: sie röthen in alkoholischer Lösung Lackmus, lösen sich in Ammoniak und verlieren dieses beim Verdunsten der Lösung nicht vollständig;

2) mittelmäßig elektro-negative Harze: sie röthen ebenfalls Lackmus, lösen sich auch in Ammoniak, verlieren dasselbe aber nach viertelstündigem Kochen der Lösung vollständig und scheiden sich unlöslich aus; sie entwickeln beim Kochen mit Sodalösung Kohlensäure und ihre alkoholische Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd gefällt;

3) schwach elektro-negative Harze: ihre alkoholische Lösung röthet Lackmus nur beim Erwärmen, sie lösen sich nicht in Ammoniak und Sodalösung, wohl aber in Kali- oder Natronlauge; ihre alkoholische Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch essigsaures Kupferoxyd gefällt;

4) indifferente Harze: ihre Lösungen röthen Lackmus durchaus nicht, sie verbinden sich auch nicht mit ätzenden Alkalien.

Die Constitution der Harze ist durchaus noch nicht genau bekannt; bei den näher untersuchten ist sie eine sehr complicirte, da sie keine einfachen, sondern gemischte Verbindungen sind. Baup und Bonastre wiesen im Anime, Elemi und dem Harze der Pinusarten verschiedene in ihrem Verhalten gegen Alkohol abweichende Harze nach, was neuere Untersuchungen von Maly für die letzteren freilich sehr in Frage gestellt haben (s. unten). Unverdorben dehnte diese Art der Untersuchung weiter aus; es gelang ihm, die meisten Harze in einfache zu zerlegen durch successive Anwendung verschiedener Lösungsmittel, als kalten und siedenden Alkohols, Aethers, Terpentinöls und Steinöls, und bei den in ihren Löslichkeitsverhältnissen weniger von einander abweichenden durch ihre Ueberführung in Metallverbindungen, von denen Bleioxydhydrat, neutrales und

basisch-essigsaures Bleioxyd und essigsaures Kupferoxyd zur Anwendung kamen. Die so abgeschiedenen einfachen Harze sind im reinen Zustande farblos, einige aus alkoholischer Lösung krystallisirbar, und verhalten sich im Allgemeinen wie oben angegeben. Man hat ihnen in vielen Fällen besondere Namen gegeben, wenn ihre chemischen Eigenschaften dazu berechtigten, wenn sie in ausgezeichneter Weise die Eigenschaften bestimmt charakterisirter Verbindungen zeigten, so den verschiedenen einfachen Harzen von saurem Charakter. Um aber bei der großen Anzahl natürlicher Harze durch die Benennung eines jeden Bestandtheils nicht eine Unzahl verschiedener neuer Namen zu bilden, und um doch zugleich durch den Namen des Bestandtheils den der Ursubstanz erkennen zu können, schlug Unverdorben vor, dieselben durch Vorsetzen der Buchstaben des lateinischen Alphabets vor den Namen des natürlichen Harzes näher zu bezeichnen, was Berzelius durch die Anwendung des griechischen Alphabets modificirte. Nach dieser Bezeichnung werden also die einzelnen Bestandtheile eines Harzes als Alpha-, Beta-, Gammaharz u. s. w. unterschieden; und dabei wird auch wohl noch ihr verschieden starkes elektro-negatives Verhalten berücksichtigt, insofern man das negativste als Alphaharz bezeichnet.

Die Gewinnung und Darstellung der Balsame und Harze ist meist sehr einfach; Balsame gewinnt man, wenn sie nicht freiwillig aus den betreffenden Pflanzentheilen ausfließen, durch Oeffnen der Behälter, oder wo diese nicht sehr bedeutend sind, indem man die Rinde der Bäume mit tiefen Einschnitten versieht; ihr Ausfluß wird dann oft durch an den Stamm gelegtes Feuer beschleunigt. Beim Eintrocknen der Balsame am Stamm hinterbleiben dann die sogenannten natürlichen Harze; wenn sich das Harz in den Pflanzentheilen schon erhärtet findet, so erhält man es durch Erhitzen derselben, wobei das flüssig werdende Harz ausfließt, oder durch Extraction derselben mit Lösungsmitteln, meistens Alkohol, wobei das aufgelöste Harz beim Verdunsten des Auszuges hinterbleibt, künstliche Harze.

Bildung und Entstehung der Harze. Wie schon angegeben, sind die Balsame die Secrete einer Schicht dünnwandiger Zellen, welche das Innere der Balsambehälter auskleidet; aus welchem Bestandtheil der Pflanze sie gebildet werden, läßt sich nicht bestimmt sagen, doch scheint es Stärkemehl und dessen Zersetzungsproducte zu sein, denn die, die Harzgänge der Coniferen umgebenden Zellen enthalten nicht Balsam, sondern Stärkemehl; andere Forscher nehmen an, daß sie sich aus der zersetzten Substanz der Zellwandung bilden.

Beim Vergleich der Zusammensetzung der Bestandtheile der Balsame, der ätherischen Oele und Harze bemerkt man einen eigenthümlichen Zusammenhang. Die Harze enthalten alle Sauerstoff, die ätherischen Oele, in denen sie gleichsam als Balsam gelöst sind, sind sauerstofffrei und gehen an der Luft in Harze über. Man hat danach die Harze einfach für Oxydationsproducte der ätherischen Oele erklärt; ist nun auch wirklich die Verharzung sehr vieler ätherischer Oele bei Luftzutritt erwiesen, so ist es doch noch nicht gelungen, auch nur eins der vielen vorkommenden Harze aus dem betreffenden Oele künstlich darzustellen, oder rückwärts durch Reduction des Harzes das Oel zu regeneriren. Vergleicht man ferner z. B. die Zusammensetzung des im Copaïvabalsam zusammen vorkommenden Copaïvaharzes und Copaïvaöls, nachdem zu letzterem 2 Aeq. Sauerstoff hinzugerechnet sind, so findet man in letzterem mehr Wasserstoff, als in dem Copaïvaharz selbst, der Proceß der Harzbildung kann also nicht auf einer einfachen Oxydation des Oels beruhen, es muß auch Wasserstoff aus demselben ausgetreten sein. Heldt hat hiernach für die Bildung der Harze aus den ätherischen Oelen fünf Gesetze aufgestellt, die aber nicht hinreichend begründet sind.

1) Harze bilden sich durch einfache Oxydation des ätherischen Oels, indem aus diesem Wasserstoff als Wasser aus- und eine äquivalente Menge Sauerstoff eintritt; er nennt diese Producte Verwesungsproducte;

2) diese Verwesungsproducte nehmen noch Wasser auf; diese Harze sind in Alkohol und Aether löslich;

3) das Verwesungsproduct nimmt mehr Sauerstoff auf; die meisten hierher gehörenden verbinden sich mit Basen ohne Wasserausscheidung, wie es scheint, um so besser, je mehr Sauerstoff aufgenommen ist, und zugleich damit steigt ihre Löslichkeit in Alkohol;

4) das nach dem vorigen Gesetze gebildete Oxydationsproduct nimmt noch Wasser auf; diese Harze verbinden sich mit Basen ebenfalls ohne Wasserausscheidung;

5) das ätherische Oel nimmt nur Wasser in seiner Zusammensetzung auf.

In neuester Zeit haben Hlasiwetz, Barth und Pfaundler auf eine von den bis dahin angewendeten Methoden durchaus abweichende einige Harze untersucht, um über die Bildung derselben Näheres zu erforschen; aber ihre Untersuchungen sind noch nicht so weit gediehen, daß sie zu allgemein gültigen Schlüssen berechtigende Resultate geliefert haben, sie scheinen indeß die schon vielfach vermuthete Ansicht zu bestätigen, daß eine Bildung der Harze aus den gummi- und zuckerartigen Bestandtheilen der Pflanzen durch das Zwischenglied des Gerbstoffs möglich ist. Neuere Beobachtungen von Wiesner bestätigen dieses und ergeben, daß das Harz kein Secret, sondern das Product einer chemischen Metamorphose organischer Substanzen ist.

Balsame. — Acajoubalsam, Acajouharz, von Anacardium occidentale *L.* Die Steinfrüchte dieses zu der Familie der Terebintaceen gehörenden, auf den westindischen Inseln einheimischen Baumes kommen unter dem Namen westindische Elephantenläuse, Noix d'acajou, in den Handel; sie sind 1 bis 1,2 Zoll lang, unten 1 Zoll breit, nierenförmig, haben im Innern einen weißen mandelähnlich schmeckenden Kern. In der dunkelbraunen Mittelschicht des harten Fruchtgehäuses finden sich Lücken, die mit einem bräunlichen Balsam erfüllt sind; derselbe wird an der Luft langsam fester und wirkt, auf die Haut gebracht, dem Cantharidin ähnlich. Cadet und Vieira de Mattos untersuchten den Balsam, Letzterer rühmte seine medicinische Wirksamkeit; Städeler lehrte seine Bestandtheile näher kennen.

Zur Gewinnung des Balsams werden die zerkleinerten Fruchtgehäuse mit Aether ausgezogen und der nach

dem Verdunsten des Auszuges bleibende Rückstand wiederholt mit Wasser ausgewaschen; er bildet dann eine dicke Masse, die in der Kälte zu einem Haufwerk feiner weißer, von einer röthlichen öligen Masse umgebener Nadeln erstarrt. Städeler erkannte die letzteren als eine Säure, Anacardsäure, $C_{44}H_{32}O_7$, die im reinen Zustande geruchlose, schwach aromatisch und hinterher brennend schmeckende, bei 26° schmelzende, in Weingeist und Aether lösliche Nadeln bildet, die auf der Haut keine Blasen erzeugen. Dagegen zeigt die ölige Masse auf die Haut gebracht die blasenziehende Kraft in erhöhtem Grade. Städeler erhielt sie durch Behandeln der weingeistigen Lösung des Acajoubalsams mit Bleioxydhydrat als eine hellgelbliche, geruchlose Flüssigkeit und nannte sie Cardol, der Formel $C_{42}H_{30}O_4$ entsprechend zusammengesetzt. Schon nach wenigen Minuten macht es auf der Haut einen weißen Fleck, der auch nach dem Abwischen bleibt, und ähnlich wie durch Cantharidin entsteht nach einigen Stunden eine Blase mit wäßrig-eiterigem Inhalt. Das Cardol, von 0,978 spec. Gew. bei 23°, löst sich in Aether und Weingeist unverändert, in concentrirten Säuren unter Zersetzung; die Lösung in Alkalien verändert sich an der Luft.

Man hat den Acajoubalsam oder dafür das reine Cardol an Stelle des Cantharidins als blasenziehendes Mittel empfohlen; es wirkt ähnlich und nachhaltender als jenes, soll aber nicht die unangenehmen Nebenwirkungen desselben zeigen.

Copaïvabalsam. Er fließt aus künstlich gemachten Einschnitten oder Bohrlöchern, welche in die Rinde verschiedener Arten der Gattung Copaïfera, Familie der Cäsalpiniaceen gemacht werden. Von diesen sind mit ziemlicher Gewißheit als Balsam liefernd zu erwähnen: C. multijuga, die Stammpflanze des Parabalsams, C. coriacea und Langsdorffii, zu St. Paulo im südlichen Brasilien, C. Jacquini und officinalis in Venezuela und auf den Antillen. Außer diesen scheinen aber auch noch andere zur Gewinnung zu dienen, da die verschiedenen Handelssorten große Verschiedenheiten zeigen, so C. cordifolia, oblongifolia, laxa, nitida, bijuga, Beyrichii, Sellowii, Jussieui rc., die sämmtlich in Brasilien, sowie C. guyanensis, die am Rio Negro vorkommt. Man unterscheidet:

1) Brasilianischen Copaïvabalsam; er ist dickflüssig, klar, blaßgelb, riecht eigenthümlich gewürzhaft, schmeckt anhaltend bitter, hat 0,95 bis 0,98 spec. Gew., ist in Wasser unlöslich, ertheilt ihm aber Geruch und Geschmack, leicht in absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich und giebt mit $^1/_3$ Th. Ammoniaklösung oder Kalilauge eine klare Mischung, die auf Zusatz von 90- bis 75-procentigem Alkohol durchsichtig bleibt. Mit der Zeit wird er dunkler, durch Verlust von ätherischem Oel dickflüssiger, sein specifisches Gewicht steigt und zuletzt wird er ganz fest und geruchlos. 8 Th. Balsam sollen mit 1 Th. Magnesia eine plastische Masse geben, und 30 Th. Balsam sollen 1 Th. Magnesia klar lösen, ein Verhalten, das sich jedoch durchaus nicht constant findet.

2) Para-Copaïvabalsam, der erst seit einiger Zeit in den Handel kommt, ist dünnflüssiger und gelber als der vorige, hat ein spec. Gew. von 0,92 bis 0,95, löst sich nicht ganz in Alkohol und giebt auch mit Ammoniaklösung oder Kalilauge keine klare Mischung, weshalb er anfänglich für verfälscht erklärt wurde. Genauere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß er vollständig echt ist und daß das abweichende Verhalten seinen Grund hat in einer Verschiedenheit der Bestandtheile dieser Sorte von denen der vorigen, sowie in einem sehr bedeutenden Gehalt an ätherischem Oel, von dem er 80 Proc. und mehr enthält.

3) Westindischer Copaïvabalsam; ist sehr dickflüssig, goldgelb, trübe, riecht weniger angenehm als die vorigen.

Die Bestandtheile des Copaïvabalsams, Copaïvaöl und Copaïvaharz, variiren hinsichtlich ihrer relativen Menge, wie die Resultate folgender Analysen zeigen:

	Brasilianischer Balsam:							Parabalsam:							
	Stoltze.	Guibourt.	Gerber. Frischer	Gerber. Alter	Procter.			Oberdörffer.			Ulex.	Stöckhardt.		Procter.	
Specifisches Gewicht ...	—	—	—	—	0,983	0,985	0,986	—	—	—	0,928	—	—	0,916	0,956
Aetherisches Oel	38,0	45,0	41,0	31,1	50	35	34	60	58	54	90	58	56,5	80	65
Alphaharz	52,7	53,9	51,4	53,7	50	65	66	40	42	64	10	42	43,5	20	35
Betaharz	1,7	1,1	2,2	11,1											
Feuchtigkeit und Verlust	7,6	—	5,4	4,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Das Copaïvaöl wird gewöhnlich durch wiederholte Destillation des Balsams mit Wasser gewonnen, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht und auf dem wäßrigen Destillat schwimmt; nach Ader kann man es aber auch durch Zusammenschütteln des Balsams mit seinem gleichen Gewicht Alkohol von 0,836 spec. Gew. und Vermischen des Gemenges mit $^1/_6$ Th. Kalilauge und vielem Wasser als aufschwimmende Schicht erhalten. Das Oel ist wasserhell, besitzt Geruch und Geschmack des Balsams in sehr starkem Grade, zeigt nach Ader frisch ein spec. Gew. von 0,91, nach längerer Einwirkung von Luft steigend bis zu 0,96; es ist in 2,5 Th. [absol]utem Alkohol, in 25 bis 30 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gew., ferner in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls links. Blanchet fand seinen Siedpunkt bei 245 bis 260°, wobei es jedoch dicker wird, und drückte seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{20}H_{16}$ aus. Es entwickelt auf Zusatz von Jod beim Erwärmen lebhaft Joddämpfe. Salpetersäure zersetzt es unter Bildung harzartiger Producte, Schwefelsäure färbt es rothbraun, mit Salzsäure giebt es eine Verbindung, die der Formel $C_{20}H_{18}Cl_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, leicht schmilzt, bei 185° siedet und von Soubeiran und Capitaine salzsaures Copaïven genannt wurde. Das Oel des Paracopaïvabalsams ist von Posselt unter-

sucht worden: es zeigte 0,91 spec. Gew., siedete bei 252°, lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links, aber schwächer als das gewöhnliche Oel, war auch dickflüssiger und schwieriger in Alkohol löslich als dieses. Es ist wie das gewöhnliche Copaïvaöl zusammengesetzt, geht aber mit Salzsäure keine krystallinische Verbindung ein.

Das Copaïvaharz bleibt bei der Destillation des Balsams als nicht flüchtig zurück und läßt sich durch Behandeln mit Steinöl bei gewöhnlicher Temperatur in ein darin lösliches und ein darin unlösliches zerlegen.

Das in Steinöl lösliche Harz, Alphaharz, bleibt beim Verdunsten der Lösung amorph zurück, kann aber durch Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in Krystallen erhalten werden. Ohne Anwendung von Steinöl erhält man es durch Lösen des Harzes in Alkohol und Verdunsten der Lösung ebenfalls krystallisirt. Es bildet prismatische, durchsichtige Krystalle, die an der Luft matt werden, ist in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, sowie Schwefelkohlenstoff löslich; Salpetersäure zersetzt es wie den Balsam, Schwefelsäure löst eine geringe Menge, die aber aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ (?), von der des Copaïvaöls also nur durch Sauerstoffgehalt verschieden und deshalb von Rose für ein Orydationsproduct desselben erklärt. Da es sich mit Basen verbindet, so ist es Copaïvasäure genannt. Sie ist verschieden von einer krystallinischen Säure, die Fehling in einem trüben Copaïvabalsam ausgeschieden fand, deren Zusammensetzung die Formel $C_{40}H_{28}O_6$ ausdrückt, und die er Orycopaïvasäure nennt. Das der Copaïvasäure entsprechende Harz des Parabalsams ist nach Posselt in Kalilauge und Ammoniaklösung unlöslich, verhält sich also nicht wie eine Säure und krystallisirt auch nicht.

Das in Steinöl unlösliche Harz, Betaharz, ist schmierig, braun, in Aether und absolutem Alkohol löslich, aber nicht näher untersucht.

Verfälschungen und deren Erkennung. Wegen der leichten Mischbarkeit des Copaïvabalsams mit fetten und flüchtigen Oelen hat man ihn oft, wenn er nicht ganz die angeführten Eigenschaften besaß, für verfälscht gehalten. Es sind verschiedene Methoden zu seiner Prüfung angegeben, wobei man sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Alkohol, Ammoniak, Magnesia zu Grunde legte; da sich aber Parabalsam abweichend vom brasilianischen und westindischen Balsam verhält, so sind diese Proben mit Ausnahme der ersteren nicht allgemein anwendbar, überhaupt auch nicht sehr sicher wegen des sehr verschiedenen Verhältnisses zwischen Harz und Oel in den Handelssorten, die nach Alter und Aufbewahrungsart sehr variiren und ein abweichendes Verhalten gegen Lösungsmittel u. dergl. bedingen.

Die sicherste und einfachste Prüfung des Balsams auf fette Oele führt man aus, indem man etwas davon auf eine Glastafel streicht und diese einige Zeit an einem warmen Orte zur Verflüchtigung des Oels liegen läßt; reiner Balsam hinterläßt hierbei ein sprödes Harz, das beim Abschaben mit einem Messer leicht abspringt. Jede Spur beigemischten fetten Oels würde sich durch weichere Consistenz dieses Rückstandes verrathen. Terpentinöl oder venetianischer Terpentin würde sich leicht beim Erhitzen einer kleinen Probe des Balsams durch den Geruch erkennen lassen. — Man hat auch die Güte des Balsams nach der größeren oder geringeren Härte der bei seinem Vermischen mit Magnesia oder Kalk entstehenden Masse bemessen, allein dieser Maßstab für seine Reinheit ist keineswegs sicher, indem nach Versuchen von Roussin die Gegenwart von etwas Wasser zum Erhärten der Mischung absolut nothwendig ist und dieses nicht immer im Balsam oder der Magnesia enthalten ist.

Copaïvabalsam wird in der Technik zu Lackfirnissen und der Darstellung von Pausepapier angewendet; in der Medicin ist er als Heilmittel geschätzt. Er wirkt reizend, besonders auf die Schleimhäute der Harnorgane.

Mekkabalsam, Opobalsam. Er stammt von dem an der arabischen Küste einheimischen Balsamodendron Gileadense, *Kunth*, einem zu den Burseraceen gehörenden Baume. Die beste Sorte, die freiwillig aus den Blüthen ausschwitzt, oder aus in die Zweige gemachten Einschnitten ausfließt, kommt nicht in den Handel; ausgeführt wird nur ein durch Auskochen der Zweige mit Wasser erhaltener Balsam. Die erste Sorte wird mit der Zeit klar, ist dünnflüssig, blaßgelb, von 0,95 spec. Gew., riecht angenehm nach Rosmarin und Citronen, nach längerem Stehen an der Luft terpentinartig, schmeckt bitter und erwärmend, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die andere geringere Sorte ist meistens trübe, dickflüssig, riecht weniger angenehm als die erstere. Beide Sorten werden beim Aufbewahren an der Luft sehr rasch dick, zähe und specifisch schwerer. Auf die geringere beziehen sich auch höchst wahrscheinlich die von Bonastre und Trommsdorff ausgeführten Analysen:

Bonastre.	In 100 Th.
Flüchtiges Oel	10,0
Bitteres Extract	4,0
Saures, nicht erhärtendes Harz	70,0
Weißgraues, schwer lösliches Harz, Burserin	12,0
Saure Substanz und Einmengungen	4,0

Trommsdorff.	In 100 Th.
Flüchtiges Oel	30,0
Weiches, in Alkohol unlösliches Harz	4,0
Hartes, in Alkohol lösliches Harz	64,0
Extractivstoff	0,4

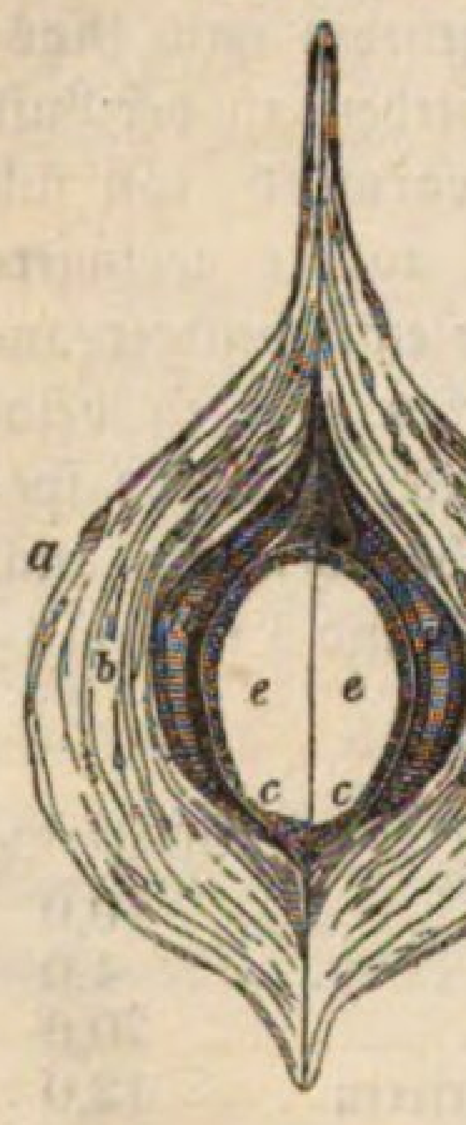
Die Wirkung soll ähnlich der des Copaïvabalsams sein; früher bildete er in der Pharmacie einen Bestandtheil mehrer Salben und Pflaster, jetzt aber findet er nur noch im Orient medicinische Anwendung und wird mehr seines angenehmen Geruches wegen als Parfümerie benutzt.

Perubalsam. Unter diesem Namen finden sich im Handel drei Producte verschiedener Theile einer oder wahrscheinlich mehrer Pflanzen, die in ihren Eigenschaften sehr von einander abweichen. Das Dunkel, das früher über Abstammung und Gewinnung der verschiedenen Sorten dieses Balsams herrschte, wurde nach vielen, meist resultatlosen Versuchen, von Pereira zuerst etwas ge-

lichtet, der mit Zugrundelegung der Erfahrungen, die Skinner an Ort und Stelle gemacht, sowie nach dessen mündlichen und schriftlichen Berichten, die Ansicht aussprach: der Perubalsam stamme von einem zu der Familie der Papilionaceen gehörenden Baume, Myroxylon pubescens *Dec.*, der schwarze Perubalsam des Handels fließe aus in den Stamm gemachten Einschnitten aus, der weiße würde aus den Früchten gewonnen, und beide würden ausschließlich von der sogenannten Balsamküste, einem etwa 50 engl. Meilen langen Striche an der Küste von San Salvador, zwischen Acajutla und La Libertad exportirt. Nach neueren Berichten liefert ein anderer Baum aus der Gegend von Sonsonate, Myroxylon Sonsonatense *Klotzsch*, ebenfalls Perubalsam; Pereira hielt diesen Baum anfangs für M. pubescens *Dec.*, doch stellten Vergleichungen von Originalexemplaren beider Pflanzen die Verschiedenheit heraus. Außer diesen beiden Arten liefern nach Warscewicz noch M. Pereirae *Royle* ebenfalls Balsam, und vielleicht auch M. punctatum und myrtifolium. M. peruiferum liefert bestimmt keinen Perubalsam. Man unterscheidet im Handel:

1) Weißen Perubalsam; er wird aus den Früchten der genannten Bäume durch Auspressen gewonnen. Fig. 826 zeigt den Querschnitt einer solchen, *aa* ist die äußere Fruchthaut, *bb* das Mesocarpium, *cc* das Endocarpium, *dd* zwei große Balsambehälter, die den weißen mandelähnlichen Samen umgeben. Die inneren Theile der Früchte werden ausgepreßt und liefern so den Balsam, der in umflochtenen irdenen Fläschchen von Kugelform in den Handel kommt. In der Ruhe setzt sich daraus ein krystallinischer Körper, Myroxocarpin nach Stenhouse, ab, der sich im Innern der Früchte auch zuweilen schon abgelagert findet. Der Balsam ist blaßgelb, frisch gewonnen dickflüssig, trübe, wird mit der Zeit fest und klar, riecht angenehm süßlich, zimmt- und vanilleartig, schmeckt gewürzhaft bitter, ist in Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise löslich; die alkoholische Lösung scheidet allmälig Myroxocarpin ab.

Fig. 826.



2) Trocknen Perubalsam; er soll aus dem vorigen durch Verdunstung an der Luft entstehen, ist spröde, zu Pulver zerreiblich, röthlich gelb, durchscheinend, riecht und schmeckt aromatisch vanilleähnlich; er kommt zu uns in kleinen Kürbissen, die mit Maiskolben verschlossen sind. Trommsdorff fand darin 12 Proc. Benzoesäure, 0,2 Proc. ätherisches Oel und 88 Proc. trocknes Harz, von denen die Benzoesäure wohl zum größten Theil Zimmtsäure, und das Harz Myroxocarpin gewesen sein werden.

3) Schwarzen Perubalsam, indischen Balsam, Sonsonate- oder San Salvadorbalsam. Ueber die Art der Gewinnung dieses vorzugsweise im Handel vorkommenden Perubalsams weichen die Angaben etwas ab; nach Dorat wird die Rinde des Baumes bis zu einer gewissen Höhe an vier Stellen mit dem Rücken einer Axt vorsichtig geklopft, damit sie sich vom Stamm löst, während man die vier mit den gelockerten Stellen abwechselnden Streifen unversehrt läßt, um den Baum nicht zu schädigen. Die gelockerte Rinde wird mehrfach eingeschnitten und dann Feuer um den Baum gelegt, bis der aus den Einschnitten ausfließende Balsam zu brennen anfängt; die Flamme wird bald gelöscht und die Einschnitte werden mit baumwollenen Lappen ausgestopft, welche den Balsam aufsaugen. Nach 15 Tagen werden diese gesammelt, ausgepreßt und zur Gewinnung des letzten Restes mit Wasser ausgekocht; der so erhaltene Balsam wird noch längere Zeit mit Wasser erhitzt, um hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit zu entfernen. Läßt der Ausfluß von Balsam nach, so wird an neuen Einschnitten dieselbe Operation wiederholt. Nach anderen Angaben werden die gelockerten Rindenstreifen unten und seitlich am Stamm ganz abgelöst, so daß sie nur oben noch befestigt bleiben, dann werden Lappen untergeschoben und durch Anlegen von Feuer um den Stamm der Ausfluß des Balsams beschleunigt, ein Entzünden desselben aber sorgfältig vermieden. Nach Dorat liefert ein Baum vom 5. bis 30. Jahre während der trocknen Jahreszeit von November bis April oder Mai 3 bis 5 Pfund, die Sammlung der mit Balsam sich tränkenden Lappen findet wöchentlich einmal Statt; hört der Balsamausfluß auf, so überläßt man den Baum 4 bis 6 Jahre lang der Ruhe, worauf er von Neuem producirt.

Der Balsam hat die Consistenz von braunem Syrup, ein spec. Gew. von 1,14 bis 1,15, ist dunkel rothbraun, in dünnen Schichten durchscheinend, riecht stark, angenehm vanilleartig und schmeckt stark bitter, kratzend; an der Luft wird er etwas dicker, trocknet aber nicht ganz aus; er löst sich in absolutem Alkohol fast vollständig, läßt sich mit $^1/_8$ Th. fettem Oel, oder mit $^1/_4$ Th. Copaïvabalsam, aber nicht mit größeren Mengen derselben gleichmäßig mischen. Der Perubalsam entzündet sich beim Erhitzen und brennt mit rußender Flamme, liefert beim Destilliren mit Wasser nur sehr wenig ätherisches Oel, dagegen Zimmtsäure. Mit Schwefelsäure giebt er eine rothe Masse, nicht unter Entwicklung von schwefliger Säure, wie fälschlich angegeben wird, die mit Wasser ausgewaschen ein festes Harz bildet. Beim Destilliren von Perubalsam mit 2 bis 3 Th. Kalilauge (1,3 spec. Gew.) nach 24-stündigem Stehen werden Wasser, ein schweres und ein leichtes Oel als Destillationsproducte erhalten. Das schwere Oel von 1,03 spec. Gew. siedet unter Zersetzung bei 205°, riecht schwach gewürzhaft, wird beim Mischen mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff fest und ist nach Kraut Benzalkohol. Das leichte Oel siedet bei 180°, riecht anisähnlich, schmeckt süßlich gewürzhaft, erstarrt auch mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff und ist nach Kraut wahrscheinlich mit Benzalkohol gemengtes Toluol (s. Bd. II. S. 709).

Vielfach ist der Perubalsam auf seine Bestandtheile untersucht worden. Das darin früher angenommene Perubalsamöl ist unreines Cinnameïn, die darin aufgefundene Benzoesäure Zimmtsäure; und so lassen sich im Allgemeinen als Bestandtheile des schwarzen Perubalsams an-

führen: Cinnamein, häufig auch Styracin, Zimmtsäure, ein in Alkohol lösliches und ein darin schwer lösliches Harz, auch ein in Wasser löslicher Extractivstoff; im weißen Perubalsam auch noch Myroxocarpin.

Zimmtsäure. Ist im Perubalsam im freien Zustande enthalten, kommt ebenso in anderen Balsamen und Harzen vor; bildet sich: aus dem Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöls, dem Zimmtaldehyd, oder aus dem Styron (S. 17), wenn auf diese oxydirend wirkende Stoffe einwirken; aus dem Styracin, wenn es mit Kalilauge gekocht wird; aus dem Bittermandelöl beim Erhitzen desselben mit Acetylchlorür:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{C_4H_3O_2Cl}_{\text{Acetylchlorür.}} = \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure.}}$$

Um sie aus dem Perubalsam zu gewinnen, wird dieser mit überschüssiger wäßriger Sodaauflösung gekocht, die nach dem Erkalten filtrirte Lösung von zimmtsaurem Natron erst mit wenig Schwefelsäure gemischt, damit gelöstes Harz niederfallen kann; dann wird die wieder filtrirte Lösung mit Schwefelsäure im Ueberschuß gemischt und die in der Flüssigkeit fast kaum lösliche ausgeschiedene Zimmtsäure gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Vortheilhafter jedoch, wie aus Perubalsam, ist die Zimmtsäure auf gleiche Weise aus dem Storax (S. 16) zu erhalten.

Zimmtsäure bildet weiße durchsichtige, geruch- und fast geschmacklose Prismen, die bei 129° schmelzen, bei 290 bis 304° fast unzersetzt sieden und sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_8O_4$; sie ist eine einbasische Säure, denn sie bildet nur eine Reihe von Salzen, in denen 1 At. H der Säure durch 1 At. Metall ersetzt ist; ihre rationelle Formel ist demnach $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Beim Einwirken von Chlor, Jod, Brom auf Zimmtsäure entstehen Chlor-, Jod- und Bromzimmtsäure (Zimmtsäure, in der 1 At. H durch 1 At. Cl, J oder Br ersetzt ist); concentrirte Salpetersäure verwandelt Zimmtsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrozimmtsäure (Zimmtsäure, in der 1 At. H durch NO_4 ersetzt ist); verdünnte Salpetersäure, sowie andere oxydirend wirkende Substanzen bilden dagegen aus Zimmtsäure Bittermandelöl, und beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Zimmtsäure unter Wasserstoffentwicklung benzoesaures und essigsaures Kali nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + \underbrace{2(KHO_2)}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoesaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{H_2}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Cinnamein, Zimmtsäure-Benzyläther. Wird nach Plantamour Perubalsam mit überschüssiger Kalilauge geschüttelt, die entstehende seifenartige Masse mit Wasser vermischt und erwärmt, so trennt sich die Mischung bald in zwei Schichten, deren obere rohes Cinnamein ist. Dasselbe wird nach Fremy als eine aufschwimmende Schicht erhalten, wenn eine alkoholische Lösung von Perubalsam mit einer alkoholischen Kalilösung durchgeschüttelt und die durch Absetzen geklärte Mischung mit Wasser versetzt wird; auch wenn man nach Lehmann den mit Aether geschüttelten Balsam mit Natronlauge mischt und die aufschwimmende ätherische Schicht abhebt und an der Luft verdunsten läßt, bleibt Cinnamein zurück. Das so gewonnene rohe Cinnamein wird dann nach Plantamour durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung, bis sich kein Harz mehr ausscheidet, oder nach Scharling durch Rectification aus dem Oelbade mittelst eingeleiteten auf 170° erhitzten Wasserdampfs gereinigt. Cinnamein ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch und angenehm gewürzhaftem Geschmack, hat ein spec. Gew. von 1,092 bei 25° und siedet bei 305°, jedoch nicht unverändert, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei längerem Stehen, namentlich unter Wasser, erleidet es eine moleculare Veränderung, es scheidet sich krystallinisches Metacinnamein nach Scharling ab, das bei 15 bis 20° schmilzt; zuweilen verwandelt das flüssige Cinnamein sich ganz in eine feste durchsichtige amorphe Masse, die, in siedendem Alkohol gelöst, sich aus der Lösung wieder amorph ausscheidet. Durchaus verschieden von diesem Körper ist Fremy's Metacinnamein, das Styracin (S. 17) ist und sich beim Erkalten des in schwachem Alkohol gelösten Cinnameins unter 0° ausscheidet.

Die Zusammensetzung des Cinnameins entspricht der Formel $C_{32}H_{14}O_4$; sie wurde schon von Scharling richtig erkannt, der Cinnamein für zimmtsaures Peruvin hielt. Allein seine eigenen Angaben und mehr noch Fremy's und Plantamour's Angaben über die Zersetzungen des Cinnameins ließen erkennen, daß das Peruvin ein mit Toluol gemengter Benzalkohol sei, und Kraut stellte schließlich fest, daß Cinnamein ein zusammengesetzter Aether, und zwar Zimmtsäure-Benzyläther sei, was folgende rationelle Formeln veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zimmtsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzalkohol.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein).}}$$

Dieser Constitution entsprechend zerlegt sich auch das Cinnamein beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge oder mit alkoholischer Kalilösung nach einiger Zeit vollständig in Zimmtsäure und Benzalkohol; wird das Cinnamein mit Kalilauge erhitzt oder mit Kalihydrat geschmolzen, so zersetzt sich auch der zuerst gebildete Benzalkohol weiter in Benzoesäure und Toluol; die Säuren verbinden sich mit dem Kali zu Salzen, der Benzalkohol und das Toluol werden frei nach folgenden Gleichungen:

$$\alpha)\quad \underbrace{C_{32}H_{14}O_4}_{\text{Cinnamein.}} + \underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_{18}H_7KO_4}_{\text{Zimmtsaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzalkohol.}}$$

$$\beta)\quad \underbrace{2(C_{14}H_8O_2)}_{\text{Benzalkohol.}} + \underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_{14}H_7KO_4}_{\text{Benzoesaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Styracin, s. unten.

Das Harz des Perubalsams ist mit dem des Tolubalsams und der Benzoe identisch, zum Theil schwer, zum Theil leicht in Alkohol löslich. Das schwer lösliche Harz bleibt beim wiederholten Extrahiren des

Balsams mit kaltem 75-procentigem Alkohol als schwarzbraune, zerreibliche, geruch- und geschmacklose Masse zurück; das **leicht lösliche Harz** wird als braune geruch- und geschmacklose Masse erhalten, wenn man die Lösung des Balsams in Alkohol mit Soda neutralisirt, die mit Wasser vermischte Lösung durch Verdunsten concentrirt und von den drei sich bildenden Schichten die unterste trennt; diese wird in Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand in 12 Thln. warmem Olivenöl gelöst und die beim Erkalten des Oels sich ausscheidenden Harzflocken gesammelt, durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung gereinigt. Beide Harze liefern nach **Scharling** mit Bimsstein gemengt und erhitzt Benzoesäure, Wasser, Styrol (S. 16) oder ein ähnliches Oel, Phenylalkohol (Bd. II. S. 711) u. s. w.

Myroxocarpin, bis jetzt nur im weißen Perubalsam gefunden, scheidet sich beim Digeriren des Balsams mit Weingeist nach einiger Zeit in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen sind. Es bildet zolllange, farblose, geruch- und geschmacklose, glänzende Nadeln, die bei 115° schmelzen, in höherer Temperatur unter Zersetzung sublimiren, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und nach **Stenhouse** nach der Formel $C_{48}H_{34}O_6$ zusammengesetzt sein sollen.

Verfälschungen und Prüfung des Perubalsams. Der Perubalsam kommt hauptsächlich mit fettem Oel, besonders Ricinusöl und Copaïvabalsam verfälscht vor; brauner Syrup, der wohl als beigemengt angeführt wird, läßt sich nicht damit mischen. Zum Nachweis von fettem Oel und Copaïvabalsam bedient man sich am besten einer von **Uler** angegebenen Methode: 10 Tropfen Perubalsam werden mit 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gut vermischt und das Gemisch nach einiger Zeit mit Wasser vollständig ausgewaschen; reiner Balsam hinterläßt dabei ein sprödes, bei gewöhnlicher Temperatur brüchiges Harz, fettes Oel macht dasselbe schmierig; bei Gegenwart von Copaïvabalsam entwickelt sich beim Mischen mit Schwefelsäure schweflige Säure, die leicht durch den Geruch wahrnehmbar ist. Copaïvabalsam erkennt man auch auf folgende Weise: Der Perubalsam wird in einer Retorte im Schwefelsäurebade erhitzt, bis einige Tropfen übergegangen sind. Diese reagiren stark sauer von Zimmtsäure, die sich bald in Krystallen ausscheidet; bei reinem Balsam erstarrt das Destillat vollständig, ist Copaïvabalsam beigemengt, so schwimmen die Krystalle in Copaïvaöl. Man sättigt die Zimmtsäure mit etwas Kalilauge, entfernt die Lösung des zimmtsauren Kalis mit schwach benetztem Fließpapier, es bleiben dann Oeltropfen über, die bei reinem Balsam sich mit Jod ruhig mischen, bei Gehalt an Copaïvaöl aber damit lebhaft Dämpfe entwickeln. Beimengung von fettem Oel modificirt auch das specifische Gewicht des Perubalsams bedeutend; ein reiner Balsam, der 1,138 zeigte, hatte nach Zusatz von 10 Proc. Ricinusöl nur noch 1,117, doch ist diese Probe nicht sehr sicher, indem auch reiner Balsam, wenn auch selten, ein ähnliches niedriges specifisches Gewicht zeigen kann.

Perubalsam findet Anwendung in der Parfümerie seines angenehmen Geruchs wegen; der Chocolade wird er als Ersatzmittel für Vanille zugesetzt; er wirkt reizend auf den Organismus, ähnlich dem Copaïvabalsam, aber schwächer und wirkt besonders auf die Respirationsorgane; meistens wird er in der Medicin äußerlich angewendet auf Wunden, deren Heilung er befördert. Neuerdings hat man ihn als Mittel gegen die Krätze empfohlen und mit gutem Erfolg vielfach angewendet.

Storax, Styrax. Ist der von verschiedenen Bäumen der Gattung Liquidambar, Familie der Balsamifluae, gelieferte Balsam, von denen für uns aber nur L. imberbe *Ait.* und orientale *Mill.* von Wichtigkeit sind, weil der von L. Altingiana *Blume* gelieferte, auf Java und in Cochinchina, bei uns ganz unbekannt ist. Man unterscheidet im Handel:

1) **Durchsichtigen flüssigen Storax**, nach **Petiver** von L. imberbe *Ait.* und orientale *Mill.* gewonnen, ist zähe, bräunlichgelb, riecht eigenthümlich, meliloten- und vanilleähnlich, kommt bei uns nur höchst selten vor und ist nicht näher untersucht.

2) **Undurchsichtigen flüssigen Storax**; wird durch Auspressen der Rinde von L. orientale *Mill.* (nicht styraciflua, wie früher angegeben wurde) in erwärmten Pressen, oder durch Auskochen der Rinde mit Wasser gewonnen; er ist dickflüssig, grünlich braungrau, riecht stark vanilleartig und schmeckt scharf, stechend; meistens enthält er geringe Mengen Unreinigkeiten und Wasser. Wenn der Balsam am Stamm erhärtet, so bildet er erbsengroße, helle gelblichweiße Körner, die entweder als **Storax in Körnern**, oder zu größeren Massen zusammengepreßt und in Palmblätter eingewickelt als

3) **fester Storax**, Storax calamites, in den Handel kommen; auch dieser schmeckt brennend, riecht angenehm, besonders beim Erwärmen, ist mehr oder weniger hart, erweicht aber zwischen den Fingern und wird klebend.

Mit dieser Sorte ist das Präparat nicht zu verwechseln, das jetzt unter dem Namen **Gemeiner Storax** (Storax calamites vulgaris) in den Handel kommt, ein Gemenge von Sägespänen und etwas flüssigem Storax oder mit anderen harzigen Stoffen.

Alle diese Sorten lösen sich nicht in Wasser, der flüssige aber größtentheils in 4 Th. Alkohol mit brauner Farbe; sie verbrennen beim Erhitzen mit heller rußender Flamme und liefern bei der Destillation brennbare Gase, saures Wasser, Zimmtsäure und zum Theil angenehm riechende ölige Producte.

Die **Bestandtheile** des flüssigen Storax sind hauptsächlich **Zimmtsäure**, **Styrol**, **Styracin** und **Harze** und öfter ein Umwandlungsproduct des Styrols, das **Metastyrol**.

Zimmtsäure kommt im freien Zustande im Storax vor und wird daraus wie aus Perubalsam gewonnen (S. 13); ihre Gewinnung kann gleich verbunden werden mit der von

Styrol (**Cinnamol**); flüssiger Storax wird mit verdünnter wäßriger Sodalösung so lange destillirt, als das im Storax frei vorkommende Styrol sich auf dem

milchigen Destillat als Oel abscheidet, dieses wird gesammelt, durch Schütteln mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei jedoch ein Theil in Metastyrol verwandelt wird. Es bildet sich auch beim Destilliren der Zimmtsäure mit Baryt oder des zimmtsauren Kupferoxyds und beim Durchleiten der Zimmtsäuredämpfe durch ein schwach rothglühendes Rohr. Styrol ist eine dünnflüssige, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,92 spec. Gew., die bei 145° siedet, dem Storax ähnlich riecht, brennend schmeckt, beim Entzünden mit stark rußender Flamme brennt, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich ist. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{16}H_8$ aus. Wie schon angegeben, verwandelt sich das Styrol beim Destilliren theilweise in Metastyrol; dieselbe Umwandlung erleidet es bei halbstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° oder beim Aufbewahren im Sonnenlicht. Das Metastyrol ist nur eine Modification des gewöhnlichen Styrols, wie dieses zusammengesetzt, bildet eine feste, mit dem Messer schneidbare wasserhelle Masse ohne Geruch und Geschmack, von sehr starker lichtbrechender Kraft, erweicht in der Wärme und läßt sich zu Fäden ausziehen und geht bei starkem Erhitzen in einer Retorte wieder in gewöhnliches Styrol über, das überdestillirt. Es ist nicht in Wasser oder Alkohol, wenig in Aether löslich, quillt in letzterem aber auf.

Styracin, Zimmtsäure-Styryläther. Wird der nach dem Destilliren des Storax mit Sodalösung zur Styrol- und Zimmtsäuregewinnung bleibende harzige Rückstand mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen gelassen, so wird ein Theil des Harzes aufgelöst; es bleibt unreines Styracin ungelöst, das sich nach dem Abgießen durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, Aether oder Benzol reinigen läßt. Oder man digerirt flüssigen Storax nach Gößmann bei höchstens 30° mit 5 bis 6 Th. schwacher Natronlauge, mischt den Rückstand mit Wasser und kocht ihn nach dem Trocknen mit ätherhaltigem Alkohol; die nöthigenfalls durch Kochen mit Thierkohle zu entfärbende Lösung scheidet allmälig zu Drusen vereinigte Krystallbüschel von Styracin ab.

Styracin bildet farblose büschelförmig vereinigte Nadeln, die bei 44° schmelzen, ein spec. Gew. von 1,085 haben, sich nicht in Wasser, nur wenig in kaltem Alkohol, leicht aber in siedendem Alkohol und Aether lösen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{16}O_4$; es ist ein zusammengesetzter Aether und zwar Zimmtsäure-Styryläther, was folgende rationelle Formeln veranschaulichen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zimmtsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Styrylalkohol (Zimmtalkohol).}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_9\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Zimmtsäure-Styryläther (Styracin).}}$$

Dieser Constitution entsprechend zerlegt sich auch das Styracin beim Destilliren mit Kalilauge in Zimmtsäure, die mit dem Kali verbunden zurückbleibt, und in Styrylalkohol (Zimmtalkohol, Styron), welcher mit den Wasserdämpfen übergeht und in dem milchigen wäßrigen Destillat sich allmälig in langen seidenartig glänzenden weißen Nadeln, die nach Hyacinthen riechen, bei 33° schmelzen und bei 250° sieden, ausscheidet:

$$\underbrace{C_{36}H_{16}O_4}_{\text{Styracin.}} + \underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_{18}H_7KO_4}_{\text{Zimmtsaures Kali.}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Styrylalkohol.}}$$

Storax wird seines angenehmen Geruches wegen in der Parfümerie zu Räucherkerzen und Räucherpulver ꝛc., seiner reizenden Wirkung wegen zuweilen noch in der Medicin äußerlich angewendet.

Liquidambar, flüssige Ambra. Kommt nach Guibourt von Liquidambar Styraciflua *L.*, einem in Mexico und Louisiana wildwachsenden Baume aus der Familie der Balsamifluae, und fließt aus in dessen Rinde gemachten Einschnitten aus. Er ist klar durchsichtig, halbflüssig, bräunlich gelb, von storaxartigem Geruch, scharfem, kratzendem Geschmack, in Alkohol theilweise löslich. Enthält nach Bonastre neben Harzen ꝛc. 24 Proc. Styracin, 1 Proc. Benzoesäure (Zimmtsäure?) und 7 Proc. ätherisches Oel, das vielleicht Styrol ist.

Tolubalsam. Wird von Myroxylon Toluiferum *Richard*, einem zu den Papilionaceen gehörenden Baume, gewonnen, der auf den Bergen um Turbaco und Tolu und auf den Hügeln an den Ufern des Magdalenenstromes vorkommt. Der Balsam, der aus in die Rinde gemachten Einschnitten ausfließt, ist frisch gelb, durchsichtig, von der Consistenz des Terpentins, wird jedoch beim Aufbewahren dunkler, steifer, zuletzt fest und zerreiblich und heißt dann Toluharz; er riecht aromatisch, schmeckt süßlich scharf, schmilzt bei gelinder Wärme, löst sich leicht in Alkohol, schwierig in Aether und fetten Oelen, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Er giebt mit Wasser destillirt ätherisches Oel, Benzoe- und Zimmtsäure und besteht nach Deville aus Benzoe- und Zimmtsäure, Cinnameïn, Harz und Tolen, nach Kopp nur aus Zimmtsäure, zwei verschiedenen Harzen und Tolen, nach Scharling enthält er aber auch Benzoesäure.

Von diesen Bestandtheilen sind Zimmtsäure (S. 13) und Cinnameïn (S. 13) besprochen, Benzoesäure, wird unten (S. 25) erwähnt; es sind hier nur Tolen und das Harz zu erörtern.

Tolen. Wird Tolubalsam mit der Hälfte Wasser destillirt, das übergehende Oel rectificirt, das dabei zwischen 160° bis 180° siedende Oel zur Entfernung des Wassers mit Kalihydrat geschüttelt, so erhält man Tolen als ein farbloses, dünnflüssiges bei 170° siedendes Oel von scharfem Geschmack, dem Elemiharz ähnlichem Geruch und 0,858 spec. Gew., das der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt ist, bei Luftzutritt aber Sauerstoff aufnimmt und sich verdickt.

Harz des Tolubalsams. Es ist nach Fremy identisch mit dem Harz des Perubalsams und der Benzoe und besteht nach Kopp aus zwei Harzen, die sich durch ihre leichtere oder schwerere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Das leicht in kaltem Alkohol lösliche Alphaharz ist braun, glänzend, spröde, schmilzt bei 60°, ist auch in Aether und Kalilauge löslich. Betaharz ist gelbbraun, spröde, schmilzt erst über 100°, riecht schwach

vanilleartig, zieht Feuchtigkeit an, ist auch wenig in Aether, leicht in Kalilauge löslich. Beide Harze, von denen das Alphaharz das ursprünglich vorkommende sein soll, aus dem das Betaharz sich durch Wasseraufnahme bilden soll, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe. Wird das Harz des Tolubalsams mit grob gepulvertem Bimsstein gemengt erhitzt, so liefert es unter anderen Producten auch Toluol (Bd. II. S. 709).

Tolubalsam soll mit Colophonium verfälscht vorkommen; man erkennt es auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, die den reinen Balsam ohne Entwicklung von schwefliger Säure mit rother Farbe löst, mit Colophonium enthaltendem aber schweflige Säure entwickelt und sich schwarz färbt.

Er wurde früher mehrfach in der Medicin, jetzt fast nur noch als Räuchermittel angewendet.

Terpentin. So heißen im Allgemeinen die Balsame, welche aus Einschnitten in die Rinde von sämmtlichen zur Familie der Coniferen gehörenden Arten ausfließen. Sie sind anfangs klar; einige Arten werden jedoch bald, namentlich bei feuchter Witterung, trübe, indem einer ihrer Bestandtheile durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft krystallinisch wird. Und danach unterscheidet man gemeine und feine Terpentine, erstere trübe werdend, letztere klar bleibend.

Gemeine Terpentine finden die meiste Verwendung, sind unter einander sehr ähnlich, weich bis honigartig, körnig, trübe, werden beim Erwärmen wieder klar. Die hauptsächlichsten Handelssorten sind:

1) Deutscher Terpentin, stammt von Pinus silvestris *L.*, rotundata *Link*, nigra *Link*, Picea vulgaris *Link*. Nachdem die Stämme dieser Bäume im Februar bis auf das Holz verwundet worden sind, wird der ausfließende Terpentin aufgefangen und nöthigenfalls nach gelindem Erwärmen zur Entfernung von Unreinigkeiten durch Stroh gegossen. Die Gewinnung dauert bis zum Monate October; das dann noch Ausfließende läßt man am Stamme erhärten, wodurch die Wunden sich verstopfen. Im folgenden Februar wird das erhärtete Harz (s. Fichtenharz) entfernt und die Wunde angefrischt, worauf der Ausfluß von Neuem beginnt. Ein 30-jähriger Baum dient in dieser Art bis zum hundertsten Jahre.

Frisch ist dieser Terpentin halbflüssig, zähe, klebrig, riecht eigenthümlich widrig, schmeckt unangenehm, löst sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol, giebt bei der Destillation bis 32 Proc. ätherisches Oel.

Unverdorben fand darin neben zwei verschiedenen ätherischen Oelen und einem bitteren Extractivstoff zwei Harze, die er Pinin- und Silvinsäure, Berzelius Alpha- und Betaharz nannte; nach neueren Untersuchungen von Maly enthält er aber nur eine einzige Säure, Abietinsäure. Die Bestandtheile sind in sehr wechselnder Menge darin enthalten, in Folge verschiedener Gewinnung, Aufbewahrung, längerer oder kürzerer Dauer der Einwirkung der Luft ꝛc.

2) Französischer Terpentin, stammt von Pinus Pinaster *Ait.* (maritima *Dec.*), wird in der Umgegend von Bordeaux ähnlich wie der vorige gewonnen; man reinigt ihn, indem man ihn durch Strohfilter gießt oder in Kästen mit doppeltem Boden, deren oberster durchlöchert ist, der Sonnenwärme aussetzt, wodurch er vollständig frei von Verunreinigungen ausfließt. Er ist dem vorigen ähnlich, trocknet aber leichter aus, erhärtet beim Mischen mit $1/16$ Th. gebrannter Magnesia und liefert bei der Destillation bis 25 Proc. ätherisches Oel. Laurent fand darin ein eigenthümliches Harz von saurem Charakter, das er Pimarsäure nannte.

3) Amerikanischer Terpentin, stammt von Pinus palustris *Ait.* und Taeda *L.*, wird gewonnen, indem man einige Zoll über der Basis des Stammes eine Höhlung macht und darüber die Rinde entfernt; der an dieser verletzten Stelle ausfließende Balsam sammelt sich dann in der Höhlung. Er ist dem vorigen ähnlich, giebt frisch bei der Destillation aber nur etwa 17 Proc. Oel, das von dem des vorigen verschieden ist. Er wird theils im Productionslande verbraucht, theils kommt er, besonders über England, in großer Menge in den Handel.

Feine Terpentine sind und bleiben klar, finden nur beschränkte Anwendung; von den Handelssorten sind zu unterscheiden:

1) Venetianischer Terpentin, stammt von Larix decidua *Mill.* Nach v. Mohl gewinnt man ihn im südlichen Tirol, indem man ein bis in das Centrum reichendes, etwa einen Zoll weites Loch etwa einen Fuß hoch über dem Boden in den Stamm bohrt, dieses dann fest durch einen Stopfen verschließt und den im Laufe des Sommers sich darin ansammelnden Balsam im Herbst abzieht, dann verschließt man das Loch wieder gut und erhält im folgenden Jahre neue Ausbeute aus demselben Loche; ein Baum liefert so jährlich etwa $1/4$ bis $3/4$ Seidel. Im Thale St. Martin in Piemont, zwischen dem Mont Cenis und Mont Viso, bohrt man die Stämme an der Südseite an verschiedenen Stellen an, ebenfalls einen Zoll weit, aber nicht so tief, paßt in die Löcher hölzerne Rinnen, die am Ende mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen sind und unter welche man Gefäße zum Auffangen des ausfließenden Balsams setzt; hört der Ausfluß auf, so verstopft man das Bohrloch und überläßt den Baum 14 Tage lang der Ruhe, wonach er dann neue Mengen liefert; man erhält vom Stamme jährlich 7 bis 8 Pfd., doch mit Schaden für den Baum. Nach Link wird er einfach durch Oeffnen der Harzbeulen, die sich besonders oben am Stamm in großer Menge finden, gewonnen. Er ist anfangs milchig trübe, klärt sich aber nach einiger Zeit, ist farblos bis bräunlich gelb, zähe, fadenziehend, schmeckt bitter und riecht weniger unangenehm als der gemeine Terpentin; er liefert bei der Destillation 18 bis 25 Proc. ätherisches Oel und trocknet sehr langsam ein; in absolutem Alkohol ist er leicht löslich, erhärtet, mit $1/16$ Th. Magnesia vermischt, nicht. Unverdorben fand darin mehre ätherische Oele von verschiedenen Siedpunkten.

2) Ungarischer Terpentin, stammt von Pinus Pumilio *Hänke*, fließt aus den abgeschnittenen Zweigspitzen aus, ist klar, blaßgelb und dünnflüssig, riecht und schmeckt feurig aromatisch.

3) Karpathischer Terpentin, Cedrobalsam, stammt von Pinus Cembra *L.*, ist farblos, klar dünnflüssig, riecht und schmeckt gewürzhaft wachholderähnlich, scharf bitter.

4) Straßburger Terpentin, fließt aus den am Stamm von Abies alba *Miller* sich bildenden Harzbeulen nach dem Oeffnen aus und wird in Flaschen mit spitzer Mündung aufgefangen; er ist anfangs milchig trübe, wird aber durch Absetzenlassen und Filtriren leicht klar erhalten, ist dünnflüssiger als der venetianische, gelblich bis braungelb gefärbt, trocknet leicht ein, riecht angenehm citronenartig, schmeckt scharf und sehr bitter, löst sich nicht ganz in Alkohol und erhärtet beim Mischen mit $^1/_{16}$ Th. Magnesia.

Caillot fand darin 33,5 Proc. ätherisches Oel und drei verschiedene Harze von saurem Charakter, darunter ein eigenthümliches, die Abietinsäure, und ein viertes indifferentes.

5) Canadischer Terpentin, Canadabalsam, wird in Canada und der Provinz Maine nach Michaux von Abies balsamea *Dec.* wie der vorige gewonnen, ist frisch dünnflüssig, durchsichtig, farblos bis gelblich, von terpentinähnlichem, angenehmem Geruch und scharfem Geschmack, wird durch das Alter gelblich, dicker und trocknet zuletzt ganz aus. Bonastre fand darin:

	In 100 Th.
Aetherisches Oel	18,6
In Alkohol leicht lösliches Harz	40,0
In Alkohol schwer lösliches Harz	33,4
Elastisches kautschukähnliches Harz	4,0
Salze, bitteren Extractivstoff	4,0

6) Cyprischer oder Chioterpentin, wird von Pistacia Terebinthus *L.* auf den Inseln des griechischen Archipelagus, auch wohl von P. vera *L.* in Syrien gewonnen, ist klar oder auch getrübt, vielleicht in Folge wenig sorgfältiger Einsammlung oder durch das Alter, hat Honigconsistenz, ist grünlichgelb, riecht terpentin- und fenchelartig, schmeckt mastixähnlich gewürzhaft. In Aether ist er vollständig löslich.

Die Bestandtheile der Terpentine sind ein ätherisches Oel, Terpentinöl, und ein Harz, von denen ersteres bei der Destillation der Terpentine übergeht, letzteres zurückbleibt.

Terpentinöl. Es wird sowohl durch Destillation der Terpentine für sich, als durch Destillation derselben mit Wasser gewonnen, wobei es im letzteren Falle gleichzeitig mit Wasserdämpfen übergeht. Je nach der angewendeten Sorte Terpentin erhält man nicht nur eine größere oder geringere Ausbeute (34 bis 5 Proc.), sondern auch verschiedene Terpentinöle, die keineswegs identisch, nach Berthelot's Untersuchungen in ihren physikalischen Eigenschaften und namentlich in ihrem optischen Verhalten von einander abweichen, obgleich sie alle gleich zusammengesetzt sind. Man unterscheidet folgende Handelssorten:

Französisches Terpentinöl, aus französischem Terpentin von Pinus maritima gewonnen, ist farblos oder schwach gelblich, klar, hat ein spec. Gew. von 0,864 bei 16°, siedet bei 160°, riecht eigenthümlich, schmeckt brennend, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls links ab.

Englisches Terpentinöl, aus dem amerikanischen Terpentin von Pinus palustris und Taeda gewonnen, gleicht dem vorigen, hat aber ein spec. Gew. von 0,878 und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls rechts ab.

Deutsches Terpentinöl, aus dem gemeinen Terpentin, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts ab.

Venetianisches Terpentinöl, aus venetianischem Terpentin gewonnen, gleicht dem französischen, riecht aber angenehmer.

Templinöl (Tannenzapfenöl), wird freilich nicht aus den Terpentinen gewonnen, sondern direct durch Destillation der Zapfen von Pinus Mughus *Scopoli* (Pumilio *Hänke*) und von Abies pectinata *Dec.*, besonders im Canton Bern im Emmenthal und Aargau in der Schweiz; riecht nach Flückiger citronenartig, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls auch nach links ab.

Alle diese Terpentinöle sind keine einfachen Stoffe; ihr Hauptbestandtheil scheint aber derselbe zu sein, ein nach der Formel $C_{20}H_{16}$ zusammengesetztes Terpen oder Terebenten, das je nach Herkunft der Oele in seinen physikalischen Eigenschaften verschieden ist.

Zur Reinigung des Terpentinöls wird es für sich, oder mit Wasser, oder mit wäßriger Kalilösung oder Kalkmilch destillirt, wobei das Oel mit den Wasserdämpfen überdestillirt und vom wäßrigen Destillat leicht getrennt und durch Schütteln mit Chlorcalcium vom aufgenommenen Wasser befreit werden kann.

Das gereinigte Terpentinöl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht angenehmem gewürzhaftem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack, welche das schon angegebene Ablenkungsvermögen des polarisirten Lichtstrahls besitzt. Es ist in Wasser unlöslich, wenig in gewöhnlichem, leicht in absolutem Alkohol, in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich; es löst selbst Jod, Schwefel, Phosphor, Oele, Fette, Harze; brennt beim Entzünden mit hellleuchtender Flamme. Es wird durch Erhitzen in isomere und polymere Modificationen umgewandelt; es absorbirt an der Luft den in Ozon umgewandelten Sauerstoff, besonders bei Einwirkung von Sonnenlicht und niedriger Temperatur, und entfärbt in Folge dieses Ozongehalts Indigolösung, färbt jodkaliumhaltigen Kleister blau u. s. w. Jod dem Terpentinöl zugesetzt veranlaßt sehr bald unter stürmischer Entwicklung gelber und violetter Dämpfe eine Zersetzung desselben in saures Harz, eine Reaction, die zur Erkennung des Terpentinöls in anderen Oelen, welche durch Jod nicht zersetzt werden, benutzt werden kann. Salpetersäure zersetzt Terpentinöl je nach ihrer Concentration und der Temperatur, oder nach der Dauer ihrer Einwirkung in verschiedene Producte, die meistens, wie die Terephtalsäure, harzige Säuren sind. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl entstehen eine feste und eine flüssige Verbindung des Terebentens, die der Formel $C_{20}H_{16} . HCl$ entsprechend zusammengesetzt sind und von denen die erstere wegen ihrer großen Aehnlichkeit mit dem Campher künstlicher Campher genannt wird. Bei längerem Stehen einer Mischung von Terpentinöl mit Wasser, oder besser einer Mischung von 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure (1,25 spec. Gew.) und 1 Th. 80-procentigem Weingeist bildet sich ein Terpentinölhydrat, das der Formel $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$ entsprechend zusammengesetzt, Terpin genannt ist. Es bildet wasserhelle, glänzende, rhombische Säulen, ist geruch- und geschmacklos und liefert beim Destilliren mit

verdünnten Mineralsäuren ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm nach Hyacinthen riechendes Oel, das auch ein Terpentinölhydrat, der Formel $C_{20}H_{16} . HO$ entsprechend zusammengesetzt ist und Terpinol genannt wird.

Terpentinharz (s. Fichtenharz).

Terpentin wird in der Medicin und Pharmacie theils für sich, theils als Zusatz zu Pflastern, Salben u. s. w. verwendet; er wird vorzüglich zur Bereitung des Terpentinöls und Harzes benutzt, von denen ersteres in der Medicin, bedeutend mehr aber in der Technik verwendet wird als Lösungsmittel für Harze, zu Firnissen, Farben, zum Theil auch für sich oder mit Weingeist gemischt als Leuchtmaterial, wegen seines starken Geruchs zur Vertreibung von Ungeziefer u. s. w. Canadabalsam findet Anwendung zum Conserviren mikroskopischer Präparate.

Harze. — Aloeharz. Es ist der in Wasser unlösliche Theil der Aloe, des eingetrockneten Saftes der Blätter verschiedener Aloearten (Bd. II. S. 650). Das braune Aloeharz ist in Alkohol, Aether, Alkalien, Boraxlösung, sowie in der wäßrigen warmen, concentrirten Lösung der in Wasser löslichen Stoffe der Aloe löslich, so daß die Aloe sich in wenig heißem Wasser vollständig auflöst; beim Erkalten der verdünnten Lösung scheidet das Harz sich vollkommen in halbweichem Zustande wieder ab und kann durch Verdampfen der beigemengten Feuchtigkeit trocken erhalten werden. Die verschiedenen Aloesorten enthalten es in wechselnder Menge, so in 100 Th. nach

	in Socotoraaloe.	in Leberaloe.
Trommsdorff	25,0	6,25
Vogel	32,0	42,0
Winkler	50,0	35,0

Ulex berechnet nach einer Untersuchung von frischem Aloesaft den Harzgehalt der trocknen Substanz auf 25,6 Proc.

Aus Versuchen von Pereira mit ohne Erwärmung concentrirtem Aloesafte geht hervor, daß das darin im löslichen Zustande vorhandene Aloïn (Bd. II. S. 650) bei einer Temperatur über 50° in den unlöslichen Zustand übergeht und Aloeharz bildet, dessen Menge also nach der Verarbeitung des Saftes sehr wechselt. Bei Einwirkung von Salpetersäure giebt das Aloeharz eine Reihe von Zersetzungsproducten, die in der Färberei Anwendung finden (Bd. II. S. 652). Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat erhielten Hlasiwetz und Barth Orcin, $C_{14}H_8O_4$ (Bd. II. S. 682), und Paraoxybenzoesäure $C_{14}H_6O_6$, und halten sie die Entstehung derselben aus der Aloeresinsäure (Bd. II. S. 651) für möglich:

$$\underbrace{C_{30}H_{16}O_{14}}_{\text{Aloeresinsäure.}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Orcin.}} +$$
$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Paraoxybenzoesäure.}} + \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}.$$

Nach Kosmann spaltet sich das Aloeharz beim Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker und zwei Harze von saurem Charakter, die er Aloylsäure und Aloeretininsäure nennt; es wäre danach also ein Glucosid. Aloeharz wird medicinisch nur in der Aloe angewendet und nicht für sich dargestellt.

Anime. Es kommt im Handel in drei verschiedenen Sorten vor, deren Abstammung noch nicht mit Sicherheit bekannt ist.

1) Westindisches Anime, Courbarilharz, wahrscheinlich von der zu den Cäsalpiniaceen gehörenden Hymenaea Courbaril *L.* stammend, bildet erbsen- bis übereigroße gelblichröthliche bis bräunlichgelbe eckige Stücke, die außen rauh und pulvrig bestäubt sind; die helleren Stücke sind undurchsichtig, die dunkleren durchsichtig, werden nach dem Zerbrechen an der Luft aber auch undurchsichtig. Es ist hart, erweicht aber in der Hand oder dem Munde, riecht namentlich beim Erwärmen angenehm fenchel- oder melissenartig, ist in kaltem Alkohol nur theilweise, in siedendem ganz löslich, die Lösung röthet Lackmus. Es besteht nach Paoli aus 54,3 Proc. in Weingeist löslichem, 42,8 Proc. darin schwer löslichem Harz und 2,4 Proc. ätherischem Oel, welches farblos ist, unangenehm riecht und bei der Destillation des Harzes mit Wasser mit diesem übergeht.

2) Amerikanisches Anime, von unbekannter Abstammung, bildet röthlich braune, fast undurchsichtige Stücke, erweicht nicht im Munde, riecht ebenfalls angenehm und löst sich ganz in kaltem Alkohol; sein spec. Gew. ist 0,781; von erhitzter Salpetersäure soll es nicht zersetzt werden.

3) Orientalisches Anime, von ebenfalls unbekannter Abstammung, kommt nur sehr selten im Handel vor; es bildet gelbliche oder röthlich gelbe Stücke, die zwischen den Fingern zerreiblich sind und dabei fenchelartig riechen, im Munde erweichen und an den Zähnen kleben und leicht schmelzen.

Anime wird in der Medicin nur noch selten zum Räuchern bei Gicht angewendet.

Benzoe. Das Harz eines zu den Styracineen gehörenden, auf den Molukken und in Hinterindien einheimischen Baumes, Styrax Benzoin *Driander*, welches freiwillig oder aus in die Rinde gemachten Einschnitten als Balsam ausfließt und bald an der Luft erhärtet. Royle vermuthet, daß auch St. Finlaysonianum Benzoe liefert, eine bei den Verschiedenheiten der Handelssorten sehr wahrscheinliche Annahme. Die Bäume liefern von ihrem sechsten Jahre an 10 bis 12 Jahre hindurch jährlich etwa 3 Pfd. anfangs weiß, später gelblich, zuletzt dunkel gefärbtes Harz. Man unterscheidet im Handel:

1) Siambenzoe in Thränen, unregelmäßige, meist platte, außen blaßröthlichgelbe, innen milchweiße, wachsglänzende, mandelähnliche Stücke von höchstens 1 Zoll Größe und sehr angenehmem vanilleartigem Geruch.

2) Siambenzoe in Massen, durch eine braunrothe stark glänzende Harzmasse verbundene helle Körner (Thränen); sie wird für um so besser gehalten, je mehr Thränen darin sind, und heißt bei großem Reichthum daran Mandelbenzoe (Benzoe amygdaloïdes).

3) Kalkuttabenzoe, große Blöcke, die außen noch die Eindrücke von den Matten, in die sie verpackt waren,

zeigen; sie ist mürbe, schmutzig röthlichgrau bis braun, enthält viele kleine unregelmäßige weiße Körner (Mandelbenzoe), die durch eine dunkle harzige Masse verbunden sind, welche unter dem Mikroskop Krystalle von Benzoesäure zeigt.

4) Penang- oder Sumatrabenzoe, chocoladebraune, storaxähnlich riechende Masse, die in hölzernen Kübeln in den Handel gebracht wird und in ihren oberen Schichten reicher als in den unteren an Mandeln ist. Sie unterscheidet sich von den vorigen Benzoesorten wesentlich durch ihren Gehalt an Zimmtsäure und das Fehlen von Benzoesäure.

Benzoe ist in Wasser unlöslich, siedendes Wasser entzieht ihr etwas Benzoesäure; in Alkohol löst sie sich vollständig mit Hinterlassung von Unreinigkeiten, in Aether, ätherischen und fetten Oelen ist sie nur theilweise löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Verbreitung eines starken, angenehmen Geruches und weißer, stark zum Husten reizender Dämpfe von Benzoesäure (die Penangbenzoe giebt Zimmtsäure), beim Destilliren mit Wasser liefert sie Spuren ätherischen Oels.

Die Bestandtheile der Benzoe sind wesentlich nur Harz, Benzoesäure und Spuren ätherischen Oels. Folgende Tabelle giebt ein Bild der Zusammensetzung verschiedener Sorten:

	Buchholz.	John.	Stoltze.		
			Weiße.	Amygdaloid.	Braune.
Flüchtiges Oel	—	—	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Benzoesäure	12,5	12,00	19,80	19,42	19,70
Harz gelbes in Aether lösliches	83,3	84,50	79,83	27,10	8,80
Harz braunes in Aether unlösliches			0,25	50,53	69,73
Dem Perubalsam ähnlicher Stoff	1,7	—	—	—	—
Aromatischer Extractivstoff	0,5	0,50	—	0,25	0,15
Holzige Stoffe und andere Verunreinigungen	2,0	2,00	—	2,60	1,45
Wasser und Verlust	—	0,25	0,12	0,10	0,17
Salze, benzoe- und phosphorsaure	—	0,75	—	—	—
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Harz der Benzoe gewinnt man nach Stoltze, indem man die weingeistige Lösung der Benzoe mit Soda neutralisirt, mit Wasser vermischt abdampft, die Abscheidung des Harzes durch Zusatz von Soda befördert und dasselbe mit Wasser abwäscht. Das so gewonnene Harz ist zum Theil in Aether löslich, zum Theil darin unlöslich. Das in Aether lösliche Harz ist neutral, spröde, blaßgelb, löst sich in warmer Kalilauge, in Essigsäure, mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das in Aether unlösliche Harz ist braun, zerreiblich, leicht schmelzbar, auch in fetten und flüchtigen Oelen unlöslich.

Unverdorben und van der Vliet nahmen drei Harze in der Benzoe an. Beim Auskochen der Benzoe mit Sodalösung wird neben Benzoesäure (als benzoesaures Natron) ein Harz aufgenommen, das als Gammaharz bezeichnet ist und sich aus dem nicht gelöst werdenden in Aether löslichen Alphaharz und dem in Aether nicht, aber in Weingeist löslichen Betaharz, z. B. in feuchter Luft bilden soll. Kopp nimmt endlich ein viertes Harz, Deltaharz darin an, das sich bei längerem Stehen der ätherischen Lösung von Alphaharz absetzt.

Benzoesäure ist im freien Zustande in der Benzoe enthalten, kommt ebenso in anderen Harzen und Balsamen vor, in geringer Menge im Castoreum, in frischem, namentlich aber in gefaultem Harn; sie bildet sich bei der Zersetzung der Hippursäure durch Fäulniß, durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien bei Siedhitze, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure.}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}$$

sodann aus Bittermandelöl, Zimmtsäure, Styrol, albuminartigen Stoffen durch Einwirkung oxydirender Agentien, aus Chinasäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, aus Phtalsäure bei höherer Temperatur.

Zu ihrer Darstellung durch Sublimation wird nach Mohr das grobgestoßene Benzoeharz ($^3/_4$ Pfd.) in einem flachen eisernen Grapen von 8 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe gleichmäßig ausgebreitet, über den Rand ein Blatt lockeres Fließpapier gespannt und mit Kleister festgeklebt, und darüber ein kegelförmiger Hut von dickem Papier gestülpt, der mit einer Schnur fest gebunden wird. Der Grapen wird auf einer eisernen Platte, auf der eine dünne Schicht Sand liegt, langsam erhitzt, bis die Sublimation der Benzoesäure beginnt, und dann diese Temperatur mehre Stunden lang möglichst gleichmäßig unterhalten. Nach vollständigem Erkalten kehrt man den ganzen Apparat um und bindet den Hut los, der im Innern mit Krystallen von Benzoesäure erfüllt ist. Die Benzoesäure verflüchtigt sich beim Schmelzen des Harzes und verdichtet sich in dem Hut in Krystallen, die Scheibe Fließpapier verhindert das Zurückfallen in das schmelzende Harz und hält das zugleich sich bildende brenzliche Oel zum größten Theil zurück. Die Ausbeute ist sehr verschieden je nach der angewendeten Sorte, der Dauer und der Intensität der Hitze rc., die Angaben schwanken von 4 bis 12 Proc.; Wittstock hat mit einem anderen Apparate, bei dem für sehr gute Abkühlung der Dämpfe gesorgt war, bis zu 25 Proc. erhalten.

Durchschnittlich größere Ausbeute erhält man durch Ausziehen der Benzoe mit alkalischen Flüssigkeiten, am zweckmäßigsten nach Scheele mit Kalkmilch; Mohr giebt dazu folgende Angaben: 120 Grm. gepulverte Benzoe werden mit den Kalkbrei von 30 Grm. gebranntem Kalk vermischt, mit 900 Grm. Wasser unter Umrühren $^1/_2$ Stunde gekocht und der Rückstand noch zweimal ebenso behandelt, die vereinigten klaren Auszüge, welche benzoesauren Kalk enthalten, werden auf $^1/_4$ Th. verdunstet, dann mit Salzsäure bis zum deutlich sauren Geschmack versetzt, wobei sich die Benzoesäure in der erkalteten Mischung sogleich, in der heißen erst beim Erkalten krystallinisch ausscheidet;

durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man den Rest. Von der mit kaltem Wasser abgewaschenen, abgepreßten und getrockneten Säure erhält man bis $1/5$ Th. der angewendeten Benzoe. Die Anwendung des kohlensauren Natrons statt des Kalkhydrats bietet verschiedene Nachtheile, indem bei der Siedhitze das Harz zusammenbackt und die Benzoesäure dann nicht ganz ausgezogen wird; auch geht viel mehr Harz in Lösung, das sich beim Mischen mit Säure neben Benzoesäure ausscheidet.

Durchaus abweichend ist die von Wöhler angegebene Methode; die Lösung der Benzoe in 90- bis 95-procentigem Weingeist wird unter Zusatz von concentrirter Salzsäure destillirt, wobei Benzoeäther sich bildet und überdestillirt; dieser wird mit Kalilauge so lange erhitzt, bis er vollständig zersetzt ist, und die entstandene Lösung von benzoesaurem Kali dann wie die des benzoesauren Kalks mit Salzsäure zur Abscheidung der Benzoesäure versetzt.

Aus Pferde- und Kuhharn stellt man sie dar durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, oder man läßt den Harn faulen, versetzt mit Kalkmilch, filtrirt, dampft die Lösung des benzoesauren Kalks ein und zersetzt sie, wie oben mit Salzsäure. Für technische Zwecke stellt man sie nach der von den Gebrüdern Depouilly angegebenen Methode dar, indem man ein Gemenge von phtalsaurem Kalk und Kalkhydrat bei Abschluß der Luft auf 330 bis 350° erhitzt, wobei der phtalsaure Kalk in kohlensauren und benzoesauren Kalk zerfällt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}H_4Ca_2O_8}_{\text{Phtalsaurer Kalk.}} + \underbrace{CaHO_2}_{\text{Kalkhydrat.}} = \underbrace{C_{14}H_5CaO_4}_{\text{Benzoesaurer Kalk.}} + \underbrace{C_2Ca_2O_6}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}}$$

Der benzoesaure Kalk wird dann in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt (s. oben).

Benzoesäure bildet je nach der Bereitungsweise farblose, undurchsichtige Nadeln oder Blättchen von Atlasglanz, die unter der Lupe als sechsseitige Nadeln erscheinen; die durch Sublimation dargestellte riecht stark, angenehm vanilleartig und wird mit der Zeit gelb, beides in Folge anhaftenden Oels, die auf nassem Wege dargestellte riecht schwächer, die aus Harn dargestellte urinös. Sie schmilzt bei 121° und siedet bei 249°, ohne sich zu zersetzen, entwickelt aber schon bei weit niederer Temperatur reichlich Dämpfe und verflüchtigt sich beim Kochen der wäßrigen Lösung mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich in 200 Th. kalten, in 24 bis 30 Th. siedenden Wassers, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in Schwefel-, Salpeter- und Chromsäure ebenfalls, ohne Zersetzung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_6O_4$, sie ist eine einbasische Säure (s. Zimmtsäure), ihre rationelle Formel also $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Bei hoher Temperatur zerfällt sie in Benzol, $C_{12}H_6$ (Bd. II. S. 710) und Kohlensäure, besonders leicht, wenn sie mit dem 5- bis 6-fachen Gewicht Bimssteinpulver oder Kalkhydrat erhitzt wird. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt giebt sie Nitrobenzoesäure, [illegible] $NO_4)O_4$, bei Anwendung eines Gemenges von [illegible]alpetersäure und Schwefelsäure Dinitro- [illegible], $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$, mit Chlor und Brom die Chlor- und Brombenzoesäure (s. Zimmtsäure).

In der Pharmacie findet fast nur die sublimirte Säure, die Benzoeblumen, Acidum benzoïcum sublimatum, Flores benzoes, Anwendung; die neue Preußische Pharmakopöe hat auch die auf nassem Wege, mit Kalkhydrat, dargestellte aufgenommen als Acid. benz. crystallisatum. Sie muß die oben angegebenen Eigenschaften besitzen; Zimmtsäure, welche mit ihr große Aehnlichkeit hat und durch die Penang-Benzoe leicht in das Präparat kommen kann, erkennt man beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure oder einer Lösung von übermangansaurem Kali an dem dadurch gebildeten Bittermandelöl (s. Zimmtsäure).

Hlasiwetz und Barth erhielten bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf gepulverte Benzoe, sowohl bei Anwendung der rohen Drogue als auch der einfachen daraus dargestellten Harze, Paraoxybenzoesäure, Brenzcatechin, Benzoesäure und Protocatechusäure.

Das Benzoeharz wird in gleicher Weise wie die Säure auf einen Zimmtsäuregehalt geprüft; man bereitet sich daraus nach einer der bei der Benzoesäure angegebenen Methoden eine Lösung von Benzoesäure und prüft diese mit übermangansaurem Kali.

Benzoe wird technisch und medicinisch angewendet; technisch nur des angenehmen Geruches wegen, man kann daher alle oben angeführten Sorten verwenden; in der Medicin wird sie nur ihres Gehaltes an Benzoesäure wegen verwendet, es ist die Penang-Benzoe daher auszuschließen; sie dient meistens zur Darstellung von Benzoesäure. Benzoesäure findet besonders in der Medicin, neuerdings auch in der Technik, beim Zeugdruck und zur Darstellung von Anilinblau und anderen Theerfarben Anwendung.

Betulin, Betulinharz, Birkencampher. Derselbe findet sich in der Birkenrinde, der Rinde der verschiedenen Betula-Arten, wurde darin durch Lowitz entdeckt. Schon beim Erhitzen der Rinde wird es zum Theil in wolligen Massen erhalten; in größerer Menge erhält man es durch Ausziehen der mit Wasser völlig erschöpften und wieder getrockneten Birkenrinde mit siedendem Alkohol; beim Erkalten des Auszuges krystallisirt es aus und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Es bildet sehr leichte Flocken, die im Luftstrom unzersetzt flüchtig sind, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, auch in concentrirter Schwefelsäure und Alkalilösungen lösen, ohne mit den beiden letzten Verbindungen einzugehen. Nach der von Heß ausgeführten Analyse berechnet sich seine Zusammensetzung nach der Formel $C_{40}H_{32}O_4$.

Botanybay-Harz. Unter diesem Namen kommen von Neuholland zwei im Aeußern sehr verschiedene Harze, die von Xanthorrhoea hastilis, arborea, australis, media etc. abstammen, Familie der Asphodoleen.

1) Gelbes Botanybay-Harz, Acaroïdharz, bildet verschieden große, dem Gummigutt ähnliche Stücke, ist undurchsichtig, hat muschligen Bruch, riecht benzoeähnlich und löst sich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen vollständig auf.

2) Nuttharz ist dunkler als das vorige, dem Drachenblut ähnlich, sehr fest und hart, und riecht ebenfalls angenehm benzoeartig.

Im ersteren fanden Widmann und Trommsdorff ätherisches Oel, Benzoesäure und ersterer drei, letzterer zwei färbende Harze, Stenhouse fand viel Zimmtsäure neben wenig Benzoesäure. Die Harze gehen beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure in Pikrinsäure über und liefern so viel davon, daß Stenhouse sie als das beste Material zur Darstellung derselben empfiehlt (s. Bd. II. S. 714). Die früher gehegte Erwartung, das Harz statt des Schellacks in der Technik verwenden zu können, hat sich nicht bewährt. Nach Kletzinsky giebt es mit Natron- oder Kalilauge gekocht, eine zum Leimen von feinem Papier sehr geeignete Harzseife.

Caranna ist das Harz der auf den Antillen einheimischen Bursera acuminata *Willd.* (gummifera *Jacq.*), Familie der Burseraceen. Die nach Martius von verschiedenen Pflanzen abstammenden Handelssorten bilden entweder länglich viereckige, in Blätter einer Laurus-Art eingewickelte Stücke, die in dünneren Schichten gelblich sind, im Munde erweichen und dem Guajacharz ähnlich schmecken, oder breitgeflossene Kuchen, die in Blätter von Musa eingewickelt, sonst der vorigen ähnlich sind, oder 3 bis $4\frac{1}{2}$ Zoll breite und 8 bis 10 Zoll lange, in Blätter von Maranta lutea eingewickelte Stücke, die weniger weich und schwächer an Geruch sind als die vorigen.

Caranna entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen Geruch und giebt, mit Wasser destillirt, ein ätherisches Oel. Pelletier fand bei der Analyse 96 Proc. in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz.

Das Harz und das Oel fanden früher Anwendung in der Medicin, ersteres besonders zu Räucherungen bei Gicht.

Copal. Unter diesem Namen kommen Harze von sehr verschiedenen Eigenschaften im Handel vor, deren Abstammung zum Theil sicher bekannt ist, nämlich von Trachylobium- und Hymenaea-Arten, zum Theil durchaus unbekannt ist. Es ist überhaupt noch nicht gewiß, ob alle Copalsorten gleicher Natur sind, die Ansichten darüber, ob er ein den übrigen Harzen ähnliches normales sei, oder ob er ein durch terrestrische und kosmische Einflüsse verändertes, also fossiles Harz, wie der Bernstein, sei, weichen sehr von einander ab. Für beide Ansichten lassen sich verschiedene Gründe anführen. Vergleicht man diese, die Eigenschaften der verschiedenen Sorten, die Verhältnisse, unter denen sie sich finden &c., so scheint es das Wahrscheinlichste zu sein, daß alle Sorten nicht gleichmäßig, sondern durchaus verschiedener Natur sind, daß einige entschieden fossil, andere dagegen ebenso entschieden jüngeren Ursprungs, durchaus normale Harze sind, die sich auch noch jetzt bilden.

Man unterscheidet am zweckmäßigsten nach Worlé folgende verschiedene Arten:

A. Harter Copal.

1) Zanzibarcopal, auch ostindischer, Bombay-, Salemcopal genannt, kommt ausschließlich von der Ostküste Afrikas über Zanzibar, entweder direct oder über Bombay oder Salem in den Handel; er ist entschieden ein fossiles Harz, denn an der ganzen dortigen Küste existirt kein Baum, der ein solches Harz liefert, und er findet sich nur in der Erde in einer fortlaufenden Schicht von verschiedener Dicke und Reichhaltigkeit. Das Vorkommen in der Erde ist durch Ausfließen des Harzes aus der Wurzel erklärt. Doch spricht dagegen die große Reinheit dieser Sorte, das fast völlige Freisein von erdigen Theilen, die bestimmt nicht fehlen würden, wenn das weiche Harz in die Erde geflossen wäre. Das Vorkommen geflügelter Insecten in den Stücken spricht auch wohl gegen ein Ausfließen aus der Wurzel in den Sand. Die Eingebornen sammeln ihn und bringen ihn im rohen Zustande in die europäischen Factoreien, wo er gereinigt wird, ehe er in den Handel kommt. Die rohen Stücke sind unregelmäßig, meist platt, scheibenförmig, erbsen- bis handgroß und außen mit einer fest anliegenden erdigen Kruste überzogen, durch die man die eigenthümlich rauhe Oberfläche sieht und fühlt. Diese Kruste wird durch Waschen mit Potaschenlauge oder, besonders in Ostindien, durch Abkratzen mit Messern entfernt und danach der gewaschene und geschälte Copal unterschieden. Der reine Copal ist verschieden, fast farblos blaßgelb bis dunkelbraunroth gefärbt, er ist vollständig klar und durchsichtig, höchst selten trübe, auf dem Bruch theilweise matt, sonst aber glasartig, sehr hart, so daß er beim Schneiden splittert und sich ausgezeichnet schleifen und poliren läßt. Der gewaschene zeigt sehr deutlich die ursprüngliche gekörnte Oberfläche, die vollkommen mit kleinen oft sehr regelmäßig spiralig gestellten Wärzchen von Stecknadelknopfgröße besetzt ist, die beim Abschaben bis ins Innere beobachtet werden können, eine Folge entweder der Zusammenziehung beim Erhärten, oder nach Göppert eines Verwitterungsprocesses. Diese Sorte wird nur im reinen Zustande in den Handel gebracht; roh geht er in bedeutenden Mengen nach Salem in Nordamerika, wo große Copalwäschereien sind, und kommt von da als Salemcopal in den Handel.

2) Copal von Sierra-Leone, bildet entweder Kugeln oder Tropfen, selten über Nußgröße, die nicht oder nur sehr wenig grau incrustirt, vollständig klar sind und dann Glascopal genannt werden, oder flache, muschelförmige Stücke, die oft sehr stark incrustirt und mit Pflanzentheilen durchwachsen, im reinen Zustande aber auch glasartig und farblos sind; diese Sorte ist fast so hart wie der Zanzibarcopal.

3) Copal von Benguela, bildet unregelmäßige Stücke jeder Größe und Dicke, meist von Muschelform, nie kugel- oder scheibenförmig, die gleichmäßig klar, hellgelb, selten farblos und auf dem Bruch glasartig sind; die im rohen Zustande anhaftende dünne, weißlichgelbe Kalkschicht wird durch Waschen und Schälen entfernt.

4) Copal von Angola, hat im rohen Zustande eine dem Zanzibarcopal ähnliche starke rothe Kruste und narbige Oberfläche, bildet aber kugelförmige, selten flache Stücke, auf deren Oberfläche die Erhabenheiten viel gröber sind und nicht so dicht stehen, als bei jenem; er ist röthlich goldgelb gefärbt, weicher als die vorigen.

Von geringer Bedeutung, weil nur selten und in geringer Menge vorkommend, ist der Kiesel- oder Seecopal, in flachen runden oder ovalen Stücken von Bohnengröße, die ihre Form dem Anschein nach einem Abschleifen in bewegtem Wasser verdanken.

Den Uebergang zu den weichen Sorten bilden:

5) Copal von Afra, dem Benguela in Form und Farbe ähnlich; er ist meist trübe und riecht eigenthümlich, dem Copaïvabalsam ähnlich.

6) Copal von Benin, nähert sich der Kugelform, ist oft mehr birnförmig und mit gleichmäßig dicken kurzen, flachen Stücken untermischt, im Innern trübe und größtentheils ganz undurchsichtig, braunroth von Farbe. Stets sind gelbe, wie verwittert aussehende, viel weichere Stücke beigemengt.

B. Weicher Copal.

7) Kugel- oder westindischer Copal; er stammt hauptsächlich von der Westküste Afrikas, nur unbedeutende Mengen kommen von Westindien und Brasilien; man hat aber den Namen beibehalten und faßt unter demselben jetzt alle weichen farblosen, vorzugsweise kugelförmigen Sorten ohne Unterschied des Productionslandes zusammen. Er bildet erbsen- bis faustgroße Stücke von Kugelform oder getropfte und unregelmäßige Conglomerate getropfter Stücke, ist durchsichtig oder mit einer dicken Erdschicht bedeckt, zuweilen milchig trübe, meist aber klar; er ist so weich, daß er, auf Wolle stark gerieben, sich abnutzt und oft klebrig wird, oft sogar auf dem Transport nach Europa durch die tropische Hitze zu großen Blöcken zusammenfließt. Von Maracaibo kommt eine Sorte, deren dickere Stücke im Innern oft noch so weich sind, daß sie sich biegen und pressen lassen.

8) Kowriecopal (spr. Kaurie), kommt von Neuseeland, wo er sich in den Wäldern in enormen Massen in der Erde findet; er bildet sehr große, bis 100 Pfd. schwere Klumpen mit grauer, kalkiger Kruste, die im Innern trübe, hellgrau bis hellbraun gefärbt, auf dem Bruch matt sind, den vorigen an Härte übertreffen.

9) Manillacopal, kommt vor als harter, dem Kowrie äußerlich sehr ähnlich, aber dunkler, gelb bis dunkelbraun, härter und schwerer schmelzbar, und als weicher, in zusammengeflossenen Thränen oder Blöcken, schmutzig- bis reingelb; er ist oft sehr mit Pflanzen- und Erdtheilen verunreinigt, und so brüchig, daß er sich zwischen den Fingern zerreiben läßt. Er löst sich, wohl die einzige Sorte, ohne vorher geschmolzen zu sein, in Alkohol. Seine Abstammung von zwei verschiedenen Pflanzenarten ist sicher, er ist also bestimmt ein normales Harz.

Die verschiedenen Sorten haben ein specifisches Gewicht von 1,045 bis 1,139; in Alkohol löst er sich meistens gar nicht oder nur sehr schwer, leichter, nachdem er pulverisirt längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist; im Aether schwillt er zu einer gallertartigen Masse an, die durch sehr allmäligen Zusatz von siedendem absolutem Alkohol in Lösung gebracht werden kann; rascher Zusatz des Alkohols macht den Copal gerinnen und unlöslich. Chloroform, Cajeputöl und Rosmarinöl lösen ihn ziemlich leicht, Benzol, Terpentinöl, Steinöl und Schwefelkohlenstoff weniger, Terpentinöl und Steinöl lösen ihn leichter nach längerem vorsichtigem Erhitzen, um so leichter, je länger er erhitzt gewesen ist. Nach Violette löst er sich am besten, wenn er so lange auf 360° erhitzt ist, bis er 25 Proc. seines Gewichts verloren hat; in Terpentinöl, das durch längeres Stehen an der Luft und dem Lichte dick geworden ist, löst er sich auch, wenn er durch Erhitzen nur 10 Proc. verloren hat. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure lösen ihn auf, ebenso ätzende Alkalien in der Wärme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Im Aetzammoniak quillt sein Pulver auf und löst sich dann in allmälig zugesetztem siedendem Alkohol (Berzelius); nach Filhol findet dieses beim ostindischen nicht Statt, derselbe bleibt pulverig und wird erst nach dem Behandeln mit Alkohol gelatinös, löst sich auch in Schwefelsäure, Alkohol und ätherischen Oelen erst, nachdem er durch längeres Liegen an der Luft oder durch Einwirkung höherer Temperatur verändert worden ist. Beim Erhitzen schmilzt er, nach Violette der harte bei 340°, der halbharte bei 180°, unter Abgabe von Wasser und Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs und giebt bei höherer Temperatur, der erstere bei 360°, der letztere bei 230° (Violette), viel Oel und eine in Wasser lösliche Säure, Copalsäure; das Oel löst halbharten Copal auf, es hat ein spec. Gew. von 0,80 und läßt sich in zwei sauerstoffhaltige und einen reinen Kohlenwasserstoff zerlegen, welcher der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Untersuchungen des Copals, welche in Bezug auf seine Zusammensetzung von Gay-Lussac und Thenard, dann von Filhol ausgeführt sind, stimmen ziemlich überein; danach enthält er durchschnittlich 80 Proc. Kohlenstoff, 10 bis 12 Proc. Wasserstoff und 8 bis 10 Proc. Sauerstoff. Keineswegs ist der Copal ein einfaches Harz; Unverdorben zerlegte den afrikanischen (?) durch successive Behandlung mit 67-procentigem und absolutem Alkohol, Kali in 77-procentigem und 25-procentigem Alkohol gelöst, in fünf verschiedene Harze und Filhol kam nach einem wesentlich gleichen Verfahren beim ostindischen Copal zu ähnlichen Resultaten; er fand, daß die einzelnen Harze durch Oxydation in einander übergehen, also als verschiedene Oxydationsstufen eines ursprünglich darin vorkommenden Harzes angesehen werden konnten. Abweichend von diesen Resultaten fand Vogel in dem Copal nur zwei Harze, ein in Weingeist lösliches und ein darin unlösliches. Durchsichtigem Copal entzog 90-procentiger Alkohol 38 Proc. lösliches Harz; das zurückbleibende unlösliche Harz löst sich in Aether; diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen in Weingeist unlöslichen Firniß, der jedoch durch monatelange Berührung mit der Luft in Alkohol löslich wird.

In käuflichem Copalfirniß erkennt man Dammar, indem man mit dem 2- bis 3-fachen Gewicht Aether schüttelt; reiner Copalfirniß mischt sich damit klar, Dammar enthaltender wird getrübt.

Copal dient nur in der Technik zur Darstellung sehr geschätzter Firnisse und Lacke. Besonders schöne Stücke werden auch zu Schmuckgegenständen, Schnitzwerken etc. ähnlich dem Bernstein verarbeitet.

Dammar. Er ist das Harz zweier verschiedener Arten der Gattung Dammara, Familie der Coniferen, und kommt im Handel vor als:

1) Ostindischer Dammar, von Dammara orientalis *Don.* (Agathis loranthifolia *Salisb.*, Pinus Dammara *Willd.*); dieser auf den Gebirgen der Molukken einheimische Baum hat über der Wurzel bis kopfgroße Auswüchse, aus denen ein zäher klebriger, an der Luft erhärtender Balsam ausfließt. Er erscheint in großen unregelmäßigen Stücken, oft von Tropfenform, außen weiß bestäubt, innen gelblich weiß bis weingelb, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, von muschligem Bruch; er erweicht in der warmen Hand etwas, wird bei 100° zähe und schmilzt bei höherer Temperatur, spec. Gew. von 1,04 bis 1,123. In kaltem Alkohol und Aether ist er nur theilweise, in kochendem Alkohol, sowie in fetten und ätherischen Oelen ist er ganz löslich. In Kalilauge löst er sich nur wenig; kocht man aber seine Lösung in Terpentinöl nach Zusatz von Kalilauge bis zur Verflüchtigung des Oels, so erhält man eine vollständige Lösung, die beim Mischen mit Metallsalzlösungen Niederschläge giebt; diesen entzieht Aether ein Resinat, während ein unlösliches zurückbleibt.

Brandes fand darin zwei in ihrem Verhalten gegen Alkohol abweichende Harze. Von dem in kaltem Alkohol löslichen Alphaharz enthält der Dammar bis 83 Proc.; es ist schwer in Aether löslich, wird von Schwefelsäure und Salzsäure mit rother Farbe gelöst; das Betaharz, Dammarin, hinterbleibt beim Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol, löst sich in siedendem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung wieder aus. Dulk fand dagegen in diesem Dammar neben etwas Gummi fünf verschiedene Harze, von denen das Gammaharz eine Säure, die Dammarylsäure, das Deltaharz ein Kohlenwasserstoff, Dammaryl ist, von denen erstere nach der Formel $C_{90}H_{72}O_6$, letzterer nach der Formel $C_{90}H_{72}$ zusammengesetzt ist.

2) Neuseeländischer Dammar, von Dammara australis *Don.* (Agathis australis *Salisb.*), bildet unregelmäßige blaßgelbe oder grünlich gefärbte, meistens durchscheinende, beim Erwärmen leicht schmelzende Stücke von verschiedener, oft bedeutender Größe, die sich nicht in kochendem Alkohol und Terpentinöl lösen. Thompson zerlegte es in ein indifferentes Harz, Dammaran, und ein negatives, die Dammarsäure.

Beide Dammarsorten finden nur Anwendung zur Darstellung von Firniß, der den Mastixfirniß an Dauerhaftigkeit und Farblosigkeit übertrifft, den Copalfirniß an Festigkeit aber nicht erreicht. Aehnliche Harze von anderer Abstammung, z. B. von Shorea robusta, Marignia acutifolia, Engelhardtia spicata u. s. w., die gleiche Anwendung finden, werden auch wohl, obgleich fälschlich, Dammar genannt.

Drachenblut. Ist das Harz verschiedener Bäume, das im Allgemeinen durch seine dunkel rothbraune Farbe, Undurchsichtigkeit und Sprödigkeit charakterisirt ist und je nach seiner Abstammung mit verschiedenen Eigenschaften im Handel vorkommt.

1) Ostindisches Drachenblut, kommt von der in Hinterindien und auf den Molukken einheimischen Palme Damaenorops Draco *Blume.* Die Früchte derselben sind bedeckt mit funfzehn Reihen rückwärtsgestellter Schuppen, zwischen denen das Harz ausschwitzt; diese Schuppen sind meistens noch in dieser Sorte enthalten. Seine Güte erkennt man an dem Feuer des rothen Strichpulvers beim Ritzen mit einem härteren Körper oder auf einer unglasirten Porzellanplatte. Das von selbst ausschwitzende Harz wird abgenommen und liefert die beste Sorte, Drachenblut in Körnern, erbsen- bis haselnußgroße Stücke von hochrothem Strichpulver. Durch Zusammenkneten des noch weichen Harzes zu größeren Stücken erhält man das Drachenblut in Thränen, etwa wallnußgroße Stücke, die einzeln in Palmblätter eingeschlagen oder mit Bast umwickelt und perlschnurartig an einander gereiht vorkommen. Nach dem Abnehmen dieser besten Sorten werden die Früchte durch heiße Wasserdämpfe erwärmt, es tritt reichlich Harz aus, das in Kuchen von 1 1/2 Fuß Länge, 1/2 Fuß Breite und 1/4 Fuß Dicke, in Blätter eingewickelt, das Drachenblut in Kuchen bildet und ebenfalls sehr rein ist. Die Früchte werden dann zerkleinert, in gelinder Wärme geschmolzen und colirt, das durchlaufende gereinigte Harz wird in Stangen von etwa 9 Zoll Länge und 1 Zoll Dicke ausgerollt, die in Palmblätter eingewickelt und mit Ranken umschnürt das Drachenblut in Stangen bilden. Die rückständige Masse, hauptsächlich die Schuppen der Früchte mit noch etwas anhängendem Harz, liefert dann das Drachenblut in Massen, in unregelmäßigen Stücken, sehr wenig rein.

2) Amerikanisches, westindisches Drachenblut, wird von Pterocarpus Draco *L.*, einer in Westindien einheimischen Papilionacee, durch Einschneiden der Rinde und Eintrocknenlassen des ausfließenden Saftes gewonnen; es bildet kleine unregelmäßige, rothbestäubte, innen braune Stücke, oder seltener 12 bis 14 Zoll lange, 3/4 bis 2 Zoll dicke Stangen, die in Cissusblätter eingewickelt und mit Ranken umschnürt sind. Seine alkoholische Lösung wird im Gegensatz zu der des vorigen durch Aetzammoniak nicht gefällt.

3) Canarisches Drachenblut, von Dracaena Draco *L.*, einer Asparagee der canarischen Inseln, kommt in unförmlichen erdigen undurchsichtigen Stücken von braunrother Farbe vor.

Die Bestandtheile des Drachenbluts sind, hauptsächlich weil die Handelssorten verschieden sind, zuweilen auch nur Kunstproducte dafür ausgegeben werden, noch wenig bekannt. Herberger fand im ostindischen Drachenblut in Körnern:

	In 100 Th.
Rothes amorphes Harz (Drachenblutstoff)	90,7
Fette in kaltem Aether lösliche Substanz	2,0
Benzoesäure	3,0
Oxalsauren Kalk	1,6
Phosphorsauren Kalk	3,7

Alkoholische Drachenblutlösung giebt mit verschiedenen Metallsalzlösungen violette oder rothe Niederschläge, wird durch Schwefelsäure gelb und giebt dann mit Wasser versetzt einen gelben oder röthlichen Niederschlag, eine Verbindung der Säure mit einem Harz, das Melandri Dracin oder Draconin nannte. Johnston fand bei der

Analyse des in Alkohol und des in Aether löslichen Harzes aus einem Drachenblut in Massen, daß es etwa durchschnittlich 74 Proc. Kohlenstoff, 6,5 Proc. Wasserstoff und 19,5 Proc. Sauerstoff enthält.

Bei der trocknen Destillation liefert Drachenblut saures Wasser, Aceton und Benzoesäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein schwarzrothes Oel, welches den mit Toluol (Bd. II. S. 709) identischen Kohlenwasserstoff Dracyl, und den mit Styrol (S. 16) identischen Kohlenwasserstoff Draconyl enthält. Mit concentrirter Salpetersäure liefert es nach dem Erwärmen Oxalsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat werden nach Hlasiwetz und Pfaundler Phloroglucin und Protocatechusäure (Bd. II. S. 647) gebildet, nach Hlasiwetz und Barth außerdem noch Paraoxybenzoesäure, Essigsäure, Oxalsäure 2c.

Drachenblut dient zur Darstellung gefärbter Firnisse und wird überhaupt nur seiner Farbe wegen benutzt.

Elemi. Wie früher kommen unter diesem Namen mehrere verschiedene Harze im Handel vor, deren Abstammung nicht immer mit Sicherheit bekannt ist. Sie haben einen eigenthümlichen Geruch, gleichzeitig nach Terpentin, Dill und Fenchel, sind heller bis dunkler gelb gefärbt, phosphoresciren im Dunklen, sind frisch weich und zähe, alt spröde, erweichen dann aber noch leicht zwischen den Fingern und kleben; in kaltem Alkohol sind sie nur theilweise, in heißem ganz löslich bis auf beigemengte fremde Stoffe; in Salpetersäure lösen sie sich beim Sieden langsam unter Bildung von Camphresinsäure; die alkoholische Lösung röthet Lackmus. Man unterscheidet im Handel:

1) Brasilianisches Elemi, stammt von der zu der Familie der Burseraceen gehörenden Icica Icicariba *Dec.* und Ic. heptaphylla *Aubl.*, ist durchscheinend, salbenähnlich weich, schmutzig gelblich, erhärtet nur langsam.

2) Westindisches Elemi, Elemi von Yucatan, kommt von den Antillen und Mexico, stammt wahrscheinlich von der zu der Familie der Burseraceen gehörenden Amyris Plumieri *Dec.* (elemifera *L.*), die auf den Antillen einheimisch ist, nach Wright und Valmont von Bursera gummifera *Iacq.* (Gomartharz), nach Decandolle von Icica heptaphylla *Aubl.* Es bildet unregelmäßige, feste, dunkelcitronen- bis grünlichgelbe Massen von Wachsglanz, riecht schwächer als das vorige und enthält nur wenig Verunreinigungen; neuerdings kommt es auch von weicherer Consistenz und stärkerem Geruch vor. Es löst sich in heißem Alkohol.

3) Ostindisches Elemi; nach älteren Angaben soll es von Balsamodendron zeylanicum *Knth.* abstammen, kommt aber nach Pereira wahrscheinlich von Canarium zephyrium, einer auf den Molukken einheimischen Burseracee. Es kommt in platten, keilförmigen, ½ bis 2 Pfd. schweren, ganz in Palmblätter eingewickelten Stücken vor, die hell- bis dunkelgelb, oft etwas grünlich, außen etwas fester als innen sind und stark riechen. Seit einigen Jahren kommt es so mit Rindenstückchen verunreinigt vor, daß es ganz bunt erscheint und jetzt weniger als sonst geschätzt wird.

4) Manilla-Elemi, von unbekannter Abstammung, kommt erst seit einigen Jahren und zwar sehr häufig im Handel vor; es ist trocken, außen blaßgelb, innen fast milchweiß, undurchsichtig, auf dem Bruche matt, von starkem Geruch. Es wird in Bambusröhren aufbewahrt, findet sich daher in ganz- oder halbwalzenförmigen bis rundlichen Stücken.

5) Afrikanisches Elemi, das Elemi der Alten, das nur noch auf den Bazars von Constantinopel und Smyrna vorkommen soll, bildet kleine, dem Olibanum oder Mastix ähnliche Körner von scharfem Geschmack und storaxähnlichem Geruch und soll eine dem Jalappenharz ähnliche Wirkung haben.

Bestandtheile. Das Elemi enthält außer ätherischem Oel ein in kaltem Alkohol leicht lösliches und ein nur in heißem Alkohol lösliches Harz; das erstere besteht nach Baup aus einem amorphen Harz und krystallisirbarem Elemin, das letztere aus Amyrin.

Elemiöl wird durch Destilliren des Elemiharzes mit Wasser gewonnen, wobei es auf dem wäßrigen Destillat schwimmend erhalten wird; es ist wasserhell, dünnflüssig, riecht angenehm, schmeckt scharf, zeigt 0,85 spec. Gew., lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ab, siedet bei 174° und brennt beim Entzünden mit heller rußender Flamme. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie Terpentinöl, entsprechend der Formel $C_{20}H_{16}$ und giebt wie dieses zwei Verbindungen mit Salzsäure.

In kaltem Alkohol lösliches Elemiharz ist braungelb, durchsichtig, spröde, riecht citronenähnlich, vereinigt sich mit Basen und soll nach Johnston's Analyse entsprechend der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ zusammengesetzt sein.

In kaltem Alkohol schwer lösliches Elemiharz, Amyrin, wird durch Auflösen des mit kaltem Alkohol erschöpften Elemiharzes in siedendem Alkohol und Erkalten der Lösung in farblosen neutralen Krystallen erhalten, die nach Johnston bei 149° zu einem farblosen Oel schmelzen, das beim Erkalten zu einem Harz erstarrt. Aus der Analyse berechnet sich seine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{40}H_{33}O$ oder besser $C_{40}H_{32}O_2$.

Elemi dient zur Darstellung von Firnissen, deren Sprödewerden es ausgezeichnet verhindert; in der Medicin findet es äußerlich als Bestandtheil von Salben und Pflastern, auch zum Räuchern Anwendung.

Fichtenharz. Ist das feste Harz der Terpentine und entsteht entweder durch freiwilliges Erhärten derselben an der Luft oder wird durch künstliche Entfernung des ätherischen Oels aus ihnen gewonnen. Der am Stamm aus Einschnitten fließende Terpentin hinterbleibt als Harz mit mehr oder weniger ätherischem Oel und Feuchtigkeit gemengt, wird gesammelt und kommt dann entweder so oder nach vorherigem Erhitzen, also ärmer an Feuchtigkeit und ätherischem Oel, oder ganz frei davon zur Verwendung. Dieselbe harzige Masse hinterbleibt auch, wenn frisch ausgeflossener Terpentin zur Gewinnung seines ätherischen Oels mit Wasser destillirt wird; das rückständige Harz enthält dann noch wechselnde Mengen von Feuchtigkeit nebst Spuren ätherischen Oels und wird so direct oder auch durch Erhitzen von Feuchtigkeit und Oel theilweise oder ganz be-

freit, verwendet; im letzteren Falle sind die Bestandtheile etwas verändert, die Farbe mehr oder weniger dunkler geworden.

Hinsichtlich der Benennung für diese verschiedenen Producte herrscht große Verwirrung, indem oft ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften nach sehr verschiedene Harze mit gleichem Namen belegt sind.

A. Am Stamm erhärtete Harze.

1) Waldweihrauch, bildet größere oder kleinere Stücke von Thränenform, ist gelblichweiß bis röthlich oder bräunlich, erweicht zwischen den Fingern, riecht und schmeckt terpentinartig, etwas bitter; es wird nur selten direct vom Stamm gesammelt, meistens aus den Ameisenhaufen, in die es nach dem Abfallen von den verschiedenen Bäumen, Fichten und Tannen von den Ameisen zusammengetragen wird.

2) Gemeines Harz ist das nach Beendigung der jährlichen Terpentingewinnung noch aus den Einschnitten der Bäume ausfließende und in denselben erhärtende Harz, das im Februar beim Wiederbeginn der Terpentingewinnung entfernt wird; bei alten Stämmen häuft es sich auch zwischen Rinde und Holz in großer Menge an. Es ist dem vorigen an Geschmack und Farbe sehr ähnlich, ist aber mehr oder weniger durch fremde Stoffe verunreinigt und gefärbt.

3) Lärchenharz, durch Erhärten des aus Pinus laricio *Poir.* ausfließenden Balsams entstanden, bildet unregelmäßige, außen röthliche, innen weißliche Stücke von stark balsamischem, an Bibergeil erinnerndem Geruch; es wird in Rußland zum Räuchern gebraucht und soll dem Tacamahac substituirt werden.

B. Aus dem Terpentin durch Destillation oder aus den vorigen durch gelindes Erhitzen erhaltene Harze.

4) Gekochter Terpentin, Terebintina cocta, hinterbleibt bei der Destillation des Terpentins mit Wasser; er ist schmutzig gelb, in Folge des wechselnden Gehaltes an Oel und Feuchtigkeit mehr oder weniger weich, in der Kälte spröde, in der Wärme erweichend, läuft daher bei längerem Liegen zusammen, wird aber nach und nach fester.

5) Französischer Galipot, wird wie der vorige aus dem französischen Terpentin gewonnen und meistens noch von dem letzten Rückhalt an ätherischem Oel durch Erhitzen befreit.

6) Gelbes Harz, wird durch Schmelzen des gemeinen Harzes bis zur Entfernung des ätherischen Oels und Durchseihen der flüssigen Masse durch Leinen dargestellt; je nach der dabei angewendeten Temperatur ist mehr oder weniger Feuchtigkeit entfernt, das Harz daher matt bis durchscheinend, heller oder dunkler gefärbt und spröde. Unter dem gleichen Namen kommt auch ein durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Colophonium und 1 Th. weißem Harz und Einrühren von Wasser dargestelltes Gemisch vor.

7) Amerikanischer Galipot, ist das auf dieselbe Weise aus dem amerikanischen Fichtenharz dargestellte Präparat; er bildet dunkelgelb gefärbte matte Stücke und löst sich leicht und vollständig in Alkohol.

8) Burgundisches Pech ist das mit besonderer Vorsicht aus dem Harze von Picea vulgaris dargestellte Präparat, von hellgelber Farbe; fälschlich geht unter diesem Namen ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 3 Th. Colophonium und 1 Th. Galipot.

9) Weißes Harz wird ein durch Erhitzen von gemeinem Harz mit Wasser bis zur Verflüchtigung des ätherischen Oels dargestelltes Harz mit sehr wechselndem Feuchtigkeitsgehalt genannt; es ist hart und spröde, anfangs weiß, wird später aber gelb.

C. Colophonium. Mit diesem Namen bezeichnet man alle genannten durch längeres Erhitzen vollständig von Feuchtigkeit und ätherischem Oel befreiten Harze, die in Folge der längeren Einwirkung der Hitze in ihren Eigenschaften verändert sind. Es ist hart und spröde, gelb bis braun, leicht zu pulvern, wobei es sehr am Mörser haftet und zusammenballt, durchsichtig, fast geruch- und geschmacklos, hat muschligen Bruch, ein spec. Gew. von 1,01 bis 1,08, schmilzt beim Erhitzen nach vorhergehendem Erweichen und löst sich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Da das Colophonium immer gefärbt ist, so läßt es sich nicht zu hellen Präparaten verarbeiten; Hunth und Pochin in Manchester haben sich in vielen Staaten, u. a. im Königreich Hannover, ein Verfahren zum Entfärben desselben patentiren lassen; sie schmelzen es in einer Retorte bei einer Temperatur, die es, ohne weiter zersetzt zu werden, vertragen kann. Dabei erhebt sich über die geschmolzene Masse eine Schicht weißlichen Dampfes; es wird dann überhitzter Wasserdampf in die geschmolzene Masse eingeleitet, mit dem die Colophoniumdämpfe in die Vorlage gehen und dort erstarren.

D. Pech. Durch trockne Destillation werden aus den harzreichsten Theilen der Nadelhölzer, besonders den alten Wurzeln, Kienstöcken, verschiedene Producte erhalten, deren Hauptbestandtheil durch die Hitze mehr oder weniger verändertes Harz ist. Diese trockne Destillation, die sogenannte Theerschwelerei, wird in Meilern, Gruben oder Oefen vorgenommen. Die Meiler werden wie die zur Verkohlung des Holzes dienenden construirt, nur wird der Boden nach der Mitte vertieft, in der Mitte eine Oeffnung von ½ Fuß Durchmesser angebracht und in diese eine hölzerne Röhre gesteckt, welche die Destillationsproducte nach außen führt. Bei der Grubenschwelerei werden nach unten trichterförmig zulaufende Gruben gemacht, in die man unten ein genau an die Wandungen anschließendes Gefäß, die Theerschüssel einsetzt, die oben mit einem Rost, unten mit einem Ableitungsrohr nach außen versehen ist. Bei beiden Methoden wird der Brand von oben nach unten und so geleitet, daß das Holz sich immer in Gluth befindet. Die Oefen werden im Walde selbst aus Lehm aufgebaut; sie bestehen aus zwei in einander stehenden Cylindern, deren innerer, zur Aufnahme des Holzes bestimmt, nach unten verjüngt zuläuft und hier ebenfalls mit einer Theerschüssel mit Rost und Ableitungsrohr versehen ist; der Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern dient zur Aufnahme der Feuerung. Neuerdings wendet man weit vollständigere Apparate zur Theerdestillation an, Kessel und Retortenöfen (s. Theer).

Das Destillationsproduct ist im Anfang hell gefärbt:

weißer Theer, wird im Verlauf der Destillation dunkler, bis schwarz: schwarzer Theer. Durch Destillation mit Wasser werden beide in flüssige und feste Bestandtheile zerlegt; der weiße Theer giebt Kienöl und weißes Pech, der schwarze Theer Pechöl und schwarzes Pech. Weißes Pech ist gelblich gefärbt, undurchsichtig, auf dem Bruch muschlig, matt, läuft bei längerem Liegen zusammen. Schwarzes Pech ist härter, glänzend, dunkelschwarz, auf dem Bruche muschlig, matt, fließt nur bei Sommerhitze wenig zusammen.

Die Bestandtheile aller direct von den Nadelhölzern gewonnenen Harze sind ziemlich dieselben: mehr oder weniger ätherisches Oel, mehre Harze; dagegen sind diese Bestandtheile in den Harzen, die durch Erhitzen der natürlichen Terpentine und der ersteren gewonnen werden, zum Theil verändert.

Das beim Abdestilliren des Oels vom Terpentin zurückbleibende Harz wurde früher für ein Gemenge verschiedener Harze, zum Theil von saurem Charakter gehalten. Unverdorben zerlegte es durch Behandeln mit 72-procentigem Alkohol in ein unlösliches Harz (Silvinsäure, Betaharz) und ein lösliches, das beim Mischen der Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd in ein saures, mit dem Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung gebendes (Pininsäure, Alphaharz) und ein indifferentes, gelöst bleibendes (Gammaharz) zerfällt. Außer diesen den verschiedenen Harzen gemeinsamen Bestandtheilen fand Laurent im Harz aus französischem Terpentin die Pimarsäure und Caillot im Harz aus Straßburger und canadischem Terpentin die Abietinsäure und das Abietin. Aber andere Resultate hat neuerdings Maly erhalten: Nach ihm ist im Fichtenharz ursprünglich nur eine Säure vorhanden, die er Abietinsäure nennt, aus deren Verhalten als Anhydrid und Hydrat sich die oben angeführten verschiedenen Resultate erklären lassen.

Pininsäure ist ein gelbbraunes amorphes Harz, löslich in Aether, Alkohol, Terpentinöl und Steinöl, röthet Lackmuspapier; ihre Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol löslich, die mit anderen Basen nicht. Nach Untersuchungen von Rose, Trommsdorff, Blanchet und Sell ist sie wie die folgende Silvinsäure zusammengesetzt.

Silvinsäure, erscheint in großen büschelförmig vereinigten rhombischen Säulen, die glänzend und sehr spröde sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen lösen, bei 150 bis 170° schmelzen, theilweise sublimiren und sich bei 240° theilweise zersetzen, besonders bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Colopholsäure übergehen. Sie bildet zum Theil amorphe, zum Theil krystallisirbare Salze.

Pimarsäure besteht aus weißen Krystallkrusten, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen, bei 155° schmelzen, bei 170° sublimiren. Sie ist wie Silvinsäure zusammengesetzt, wird bei längerem Liegen an der Luft undurchsichtig, löst sich dann leichter als vorher in Alkohol und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung harzartig. Bei der trocknen Destillation giebt sie unter Wasserabgabe ein neutrales Destillat, Pimaron ($C_{40}H_{28}O_2$), und eine flüchtige Säure, die Pyromarsäure ($C_{40}H_{30}O_4$), welche letztere wie die Pimarsäure zusammengesetzt, aber anders als diese krystallisirt ist.

Abietin nannte Caillot den in Alkohol löslichen Bestandtheil des Harzes vom Straßburger und canadischen Terpentin, der aus heißer alkoholischer Lösung beim Erkalten in rectangulären Prismen krystallisirt; neben diesem fand er noch Abietinsäure.

Maly hat dagegen im Terpentinharze nur eine einzige Säure nachweisen können, die er Abietinsäure nennt. Dieselbe findet sich im frisch ausfließenden Balsam amorph, als wasserfreie Säure, bleibt in trockner Luft auch unverändert, nimmt in feuchter Luft aber Wasser auf und geht in die krystallinische wasserhaltige Säure über, wodurch der Balsam trübe wird. Die wasserfreie amorphe Abietinsäure, durch Eintrocknen des frischen, noch durchsichtigen Terpentins gewonnen, bildet eine gelbe, spröde, bei 90° erweichende Masse, ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, ihre alkoholische Lösung trübt sich auf Wasserzusatz und läßt dann die wasserhaltige krystallinische Abietinsäure auskrystallisiren, die erst bei 165° schmilzt. Die Zusammensetzung der wasserfreien Abietinsäure drückt die Formel $C_{88}H_{62}O_8$, die der wasserhaltigen die Formel $C_{88}H_{64}O_{10}$ aus.

Die früher aus dem Harz isolirten Säuren erklärt Maly für mehr oder weniger verunreinigte Abietinsäure, die Pininsäure für wasserfreie, die Silvinsäure für wasserhaltige Abietinsäure; die Pimarsäure hält er ebenfalls für Abietinsäure.

Im Colophonium fand Unverdorben ein neues Harz, Gammaharz, das er wegen seiner sauren Eigenschaften Colopholsäure nannte; sie soll bei längerem Erhitzen der Silvinsäure über den Schmelzpunkt und durch trockne Destillation der Pininsäure entstehen, und je nach Dauer und Grad der Erhitzung im Colophonium, sowie in den durch Einwirkung von Hitze dargestellten Harzen in verschiedener Menge enthalten sein. Neben dieser Colopholsäure fand Unverdorben im Colophonium ein in Steinöl und Ammoniaklösung lösliches indifferentes und zwei in beiden unlösliche Harze, von denen eins indifferent ist, das andere aber sich mit Kupferoxyd verbindet. Ob diese verschiedenen Harze aber wirklich ursprünglich in dem Colophonium enthalten oder mehr oder weniger durch Einwirkung der Reagentien entstanden sind, ist unentschieden, das letztere das Wahrscheinlichere. Dagegen hat Maly gefunden, daß im Colophonium bis 90 Proc. wasserfreie Abietinsäure enthalten sind, gleichviel ob das Colophonium aus amerikanischem Terpentin oder aus dem Terpentin von der Rothtanne, Weißtanne, Lärche oder Kiefer gewonnen war.

Die durch trockne Destillation des Terpentins erhaltenen Harze enthalten neben den angeführten Bestandtheilen noch die in höherer Temperatur daraus gebildeten Zersetzungsproducte. Das beim Erhitzen mit Wasser abdestillirte Kienöl und Pechöl sind im Wesentlichen wie das Terpentinöl Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{20}H_{16}$, gemengt mit brenzlichen Stoffen. Zu letzteren gehören:

Retinaphta, eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,86 spec. Gew., 108° Siedpunkt, nach der Formel C_7H_4 zusammengesetzt.

Retinyl, Harzöl, eine weniger flüchtige und bewegliche durchsichtige Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew., 150° Siedpunkt und der Formel C_9H_6.

Retinol, Harzthran, klar, ölartig, geruch- und geschmacklos, von 0,9 spec. Gew., 238° Siedpunkt und der Formel C_8H_4.

Metanaphtalin, Retisteren, findet sich unter den festen Destillationsproducten, ist krystallinisch, schmilzt bei 67°, siedet bei 325°, löst sich in Alkohol und Aether, am leichtesten in Kohlenwasserstoffen. Dumas fand es nach der Formel $C_{32}H_{14}$ zusammengesetzt, also von der des Naphtalins sehr abweichend und gab ihm deshalb einen anderen Namen.

Die verschiedenen Fichtenharze finden die ausgedehnteste Anwendung, zur Darstellung von Harzseifen und Leim in der Papierfabrikation, zur Bereitung von Leuchtgas (französischer Galipot, Brai sec), zu Firnissen ꝛc. Das Colophonium wird als Pulver angewendet, um bei Maschinen und anderen Apparaten die Reibung zu vergrößern, als Geigenharz, zur Darstellung sehr geschätzter Kitte, zum Auskitten von Wasserbassins zum Abhalten von Feuchtigkeit, mit Zusatz von Sand, Kalk und Ziegelmehl; dann als billiger Ersatz des Schellacks zu Siegellack, Flaschenlack ꝛc. In der Medicin wird das Colophoniumpulver als Hämostaticum und in der Pharmacie die verschiedenen Sorten als Ingredienzien vieler Pflaster und Salben angewendet.

Guajacharz. Ist das Harz eines zu der Familie der Zygophylleen gehörenden, in Westindien, besonders auf Jamaica, St. Domingo und St. Thomas einheimischen Baumes, Guajacum officinale *L.* und kommt im Handel in zwei Sorten vor:

1) Guajac in Körnern, das freiwillig oder aus in die Rinde gemachten Einschnitten ausfließende, in Tropfen- oder Körnerform erhärtete Harz.

2) Guajac in Massen, durch Ausschmelzen oder Auskochen des Holzes erhalten, in unförmlichen Stücken. Zu seiner Gewinnung werden Stamm und dickere Aeste in etwa 3 Fuß lange Stücke zersägt, diese der Länge nach durchbohrt und rings um ein Feuer gelegt, mit dem einen Querschnitt der Flamme zugekehrt, worauf das schmelzende Harz an der vom Feuer abgewendeten Seite ausfließt und in Calabassen aufgefangen wird. Oder man kocht die harzreichen Späne in Wasser, dem man zur Erhöhung des Siedpunktes Kochsalz zugesetzt hat, und schöpft das obenaufkommende Harz ab.

Eine neuerdings als Peruguajac in den Handel kommende Sorte ist den beiden vorigen im Aeußern ähnlich, aber leicht von ihnen durch seinen melilotenartigen Geruch zu unterscheiden.

Das Guajacharz ist grünlich oder rothbraun, an den Kanten grünlich durchscheinend, außen meist mit einem grünlichen Pulver bedeckt, hat einen unebenen glänzenden Bruch und eigenthümlichen angenehmen Geruch; beide Sorten unterscheiden sich nur äußerlich durch die verschiedene Form; das Guajac in Massen ist zuweilen durch eingemengte Holzsplitter verunreinigt. Das Guajacharz ändert an der Luft und dem Lichte seine Farbe; Pulver und weingeistige Lösung desselben werden erst grün, dann blau. Eine gleiche Veränderung erleidet es beim Einwirken von Chlorwasser, Salpeter und salpetriger Säure, Salpeteräther, sowie ozonisirtem Sauerstoff; ebenso wirken auch zahlreiche organische Stoffe. Taddey fand gleiche Wirkung beim Kleber, Planche bei Käsestoff und vielen frischen Wurzeln, H. Schacht bei wäßrigen Auszügen von Hafer, Gerste, Roggen, Zwiebeln, Gummi, Milch und hält den in diesen Flüssigkeiten enthaltenen Pflanzenleim für das wirkende Agens, indem er nach vorheriger Ausfällung desselben die Farbenänderung nicht mehr erhielt. Die Folge einer einfachen Oxydation, wie man aus der Wirkung der oben angeführten chemischen Agentien schließen könnte, ist diese Farbenänderung also nicht; auch Wollaston fand, daß das Harz in Sauerstoffgas nur bei Einwirkung des violetten Lichtstrahls diese Veränderung erfuhr und durch den rothen Lichtstrahl die ursprüngliche Farbe wieder erhielt; auch wird durch ein Uebermaß der oben angegebenen Agentien die Farbe wieder zerstört. Das blaue Harz läßt sich in größerer Menge erhalten durch Lösen des durch Zusammenschmelzen des Harzes mit kohlensaurem Kali erhaltenen Resinates in Wasser und Erhitzen der Lösung mit Eisen- oder Quecksilberchlorid; es scheidet sich neben einem Resinat dieser Metalle das blaue Harz aus und wird diesem Gemenge durch Alkohol entzogen, in dem es sich löst und nach dem Verdampfen der Lösung zurückbleibt.

Das Guajacharz ist ein Gemenge verschiedener Harze und Säuren, ist jedoch noch nicht vollständig bekannt, indem die verschiedenen Untersuchungen sehr abweichende Resultate gegeben haben. Buchner fand darin:

	In 100 Th.
Harz	80,0
Lösliches Gummi	1,5
Scharfen Extractivstoff	2,0
Fremde Einmengungen	16,5

Pelletier untersuchte ein sehr reines Harz, Johnston ein mit Alkohol ausgezogenes, beim Verdunsten hinterbleibendes, für das er die Formel $C_{40}H_{33}O_{10}$ aufstellte; beide fanden 70 bis 71 Proc. Kohlenstoff, 6,8 bis 7 Proc. Wasserstoff, 23,2 bis 22 Proc. Sauerstoff.

Unverdorben zerlegte das Guajacharz durch Behandeln mit Ammoniaklösung in zwei verschiedene Harze. Das in Ammoniak unlösliche Alphaharz bildet damit eine theerartige Masse, die erst in 6000 Th. Wasser löslich ist, bei Siedhitze schon Ammoniak verliert, sich nicht in einer Lösung von Soda löst, kohlensaures Kali aber beim Schmelzen zersetzt. Das in Ammoniaklösung lösliche Betaharz giebt mit Alkohol eine Lösung, die in Siedhitze durch essigsaures Kupferoxyd gefällt wird; es ist nur in geringer Menge im Guajacharz enthalten. Dagegen fand Pelletier bei gleicher Behandlung des Guajacharzes nur 10 Proc. unlösliches und die größte Menge löslich; er hatte also entweder ein anderes Guajac untersucht, oder der große Unterschied hat seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der ammoniakalischen Lösung bei Luftzutritt, wodurch sich unlösliche Verbindungen bilden. Jahn endlich zerlegte es in drei Harze, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit verschieden gegen Aether und Ammoniaklösung verhalten; sehr wahrscheinlich sind aber die von ihm isolirten Harze Zersetzungs-

producte der ursprünglich auftretenden Harze, denn zwei davon sind weich und er fand sie zu 87 Proc. gegen 13 Proc. eines harten Harzes, eine bei der Härte des Guajacs nicht sehr wahrscheinliche Annahme.

Pelletier stellte durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Guajacharzes mit Bleizucker und Zersetzen des zuerst entstandenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff ein reines Harz dar, das sich sehr leicht durch Oxydationsmittel blau färbte. Landerer fand in einer durch längere Digestion des Guajacharzes mit Alkohol bereiteten Guajactinctur einen krystallinischen Absatz, den er Guajacin nannte; es ist geruchlos, schmeckt stark, ist in Aether und Weingeist nur bei Siedhitze löslich, besitzt saure Reaction und ist ausgezeichnet dadurch, daß es durch die geringste Spur von Salpeter- oder salpetriger Säure sogleich grün oder blau gefärbt wird; es veranlaßt also wahrscheinlich die oben erwähnte Farbenänderung des Guajacharzes; später ist es jedoch nicht wieder erhalten und nicht näher untersucht.

Guajacsäure. Sie wurde von Thierry durch Neutralisiren der concentrirten alkoholischen Guajacharzlösung mit Barytwasser und Zersetzen der filtrirten Lösung von guajacsaurem Baryt mit Schwefelsäure, Abdampfen der filtrirten Lösung zum Syrup und Ausziehen desselben mit Aether gelöst erhalten. Die ätherische Lösung hinterläßt die Guajacsäure in Nadeln krystallisirt, die unzersetzt in höherer Temperatur sublimiren, sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen und nach Deville und Pelletier entsprechend der Formel $C_{12}H_8O_6$ zusammengesetzt sein sollen.

Guajacharzsäure. Sie wird durch Ausziehen des Guajacharzes mit Kalkmilch und Behandeln des ungelösten Rückstandes mit heißem Alkohol, nach dem Verdunsten dieses alkoholischen Auszuges als harzige Masse erhalten, die aus kleinen weichen warzigen Krystallen besteht; sie ist weiß, riecht schwach vanilleähnlich, färbt sich an der Luft nicht grünlich, löst sich in Aether, verdünnter Kalilauge, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, schmilzt bei 75 bis 80° und bleibt nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt nach dem Erkalten harzartig. Die Zusammensetzung dieser Guajacharzsäure drückt Hlasiwetz durch die Formel $C_{40}H_{26}O_8$ aus. Sie bildet mit den Alkalien krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden amorphe Verbindungen.

Guajaconsäure. Diese dritte Säure fand Hadelich in dem zur Gewinnung der Guajacharzsäure mit Alkohol ausgezogenen kalkhaltigen Rückstande; dieser wird in Alkohol und Salzsäure gelöst, mit viel Wasser gefällt, das ausgeschiedene Harz ausgewaschen, in Alkohol gelöst, mit Bleizuckerlösung gefällt; die Bleiverbindung wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Niederschlag mit Alkohol ausgezogen, welcher die Harzsäure auflöst und nach dem Verdunsten als weißliches, geruch- und geschmackloses Pulver hinterläßt, das noch etwas Farbstoff enthält. Die Guajaconsäure schmilzt bei 95 bis 100°, erstarrt beim Erkalten glasartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht oder kaum in Wasser, Benzin und Schwefelkohlenstoff, giebt mit den Alkalien lösliche, nicht krystallisirende, mit den alkalischen Erden unlösliche Verbindungen. Hadelich berechnet für sie die Formel $C_{38}H_{20}O_{10}$ und fand sie zu 70 Proc. im Guajacharz.

Der Farbstoff wird durch Auskochen des Guajacharzpulvers mit Kalkmilch, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Uebersättigen mit Essigsäure bei längerem Stehen in tafelartigen Krystallen mit Harz gemengt erhalten, von dem sie durch Auskochen mit viel Wasser, in dem sie sich lösen, befreit werden können. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist geruchlos, schmeckt bitter, wird von Alkalien und alkalischen Erden mit tiefgelber Farbe gelöst, durch Säuren sogleich wieder farblos. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich prachtvoll blau, löst sich und die Farbe wird an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit grün, dann gelb, bei gelindem Erwärmen wieder blau.

Bei der trocknen Destillation liefert das Guajacharz neben Wasser verschiedene ölartige Producte, deren wichtigste sind:

1) Guajacon ($C_{10}H_8O_2$), von Pelletier und Deville entdeckt, eine farblose, bittermandelölartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 118° Siedpunkt und 0,87 spec. Gew., die sich beim Sieden gelb färbt.

2) Guajacol, Guajacylwasserstoff, Pyroguajacsäure, Guajacbrandsäure, von Unverdorben entdeckt und von Sobrero analysirt, der seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{15}H_8O_4$ ausdrückte. Pelletier und Deville fanden in diesem Guajacol zwei homologe Verbindungen:

Alphaguajacol $C_{14}H_8O_4$,
Betaguajacol $C_{16}H_{10}O_4$.

Ersteres eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,19 spec. Gew. und 205° Siedpunkt, letzteres ebenfalls eine farblose Flüssigkeit von starkem lichtbrechendem Vermögen, 1,089 spec. Gew. bei 13° und 219° Siedpunkt. Beide sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und geben mit den Alkalien Verbindungen, die sich bei Luftzutritt zersetzen.

3) Pyroguajacin, der Formel $C_{38}H_{22}O_6$ entsprechend zusammengesetzt, bildet farblose, geruch- und geschmacklose, nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösliche, der Benzoesäure ähnliche Krystalle, die bei 183° schmelzen und mit den Alkalien krystallisirende Verbindungen eingehen. Pelletier und Deville erhielten ferner bei der trocknen Destillation einen in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirenden Körper, der hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit dem Kreosot übereinstimmt.

Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Guajacharz erhielten Hlasiwetz und Barth: Protocatechusäure (s. Bd. II. S. 647) und eine Säure, die noch nicht näher untersucht ist, der aber höchst wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{10}O_6$ zukommt.

Guajacharz soll mit Colophonium verfälscht vorkommen; man erkennt es beim Versetzen der mit Wasser gefällten alkoholischen Lösung des Harzes mit Kalilauge, worin sich das reine Guajacharz löst, während die Verbindung des Colophoniums mit Kali darin unlöslich ist.

Guajacharz wird fast nur in der Medicin verwendet zur Beförderung der Secretion des Magens und Darm-

canals und dient zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate.

Ladanum. Ist das Harz verschiedener im südlichen Europa einheimischer Cistusarten, Familie der Cistineen; kommt besonders von C. creticus *L.*, cypricus *Lam.* und ladaniferus *L.* Es schwitzt während der Sommermonate in kleinen Tröpfchen an den Blättern und Zweigen jener Sträucher aus und wird nach Landerer auf Kreta und Cypern von den beiden zuerst genannten Arten auf sehr umständliche Weise gewonnen, indem man mit einem eigenthümlichen Instrumente, dem Ladanosstirion, das an einer Handhabe befestigt mehrere gebogene Reiser und an diesen eine große Anzahl lederner Riemen trägt, über den Büschen hin und her fährt und so das ausgeschwitzte Harz abstreift. Die Riemen werden dann in Sand gewälzt, die anhaftende Masse abgekratzt und in Kuchen geformt oder dünn ausgerollt und spiralförmig gewunden zusammengelegt; auch aus den Bärten der Ziegen, die zwischen dem Cistusgebüsch weiden, soll es nach dem Abschneiden durch Ausschmelzen oder Auskämmen (Ladanum e barba) gewonnen werden. Man unterscheidet im Handel:

1) Cyprisches Ladanum, in dunkelbraunrothen, zähen, zwischen den Fingern erweichenden, sehr angenehm riechenden und bitter schmeckenden Stücken, die sich ganz in Alkohol lösen. Guibourt fand in diesem fast nicht mehr im Handel vorkommenden Ladanum 86 Proc. Harz und Oel und 7 Proc. Wachs nebst erdigen Theilen und Extractivstoffen.

2) Gewundenes Ladanum bildet spiralförmig gewundene Stücke und ist in seinen Eigenschaften dem vorigen ähnlich. Was bei uns unter diesem Namen vorkommt, ist in der Mehrzahl der Fälle ein Kunstproduct aus Weihrauch, Sand mit etwas echtem Ladanum, meistens nur Colophonium mit etwas Storax des Geruches wegen versetzt und mit Ruß oder Graphit gefärbt.

3) Ladanum in Stangen, dem Lakritzen ähnlich, soll im südlichen Frankreich, Spanien und Portugal durch Auskochen der Zweigspitzen von Cistus ladaniferus dargestellt werden; es riecht nur schwach und enthält auch viele fremde Stoffe.

Ladanum findet nur Anwendung zum Räuchern.

Mastix. Es ist das schon lange bekannte und angewendete Harz eines in der Levante vorkommenden Baumes, Pistacia Lentiscus var. Chia, der aber nur auf der Insel Chios zur Mastixgewinnung cultivirt wird, aus dessen Rinde es nach dem Verwunden ausfließt und am Stamm erhärtet. Die Gewinnung findet unter Aufsicht der türkischen Regierung Statt und geschieht in der Art, daß der Stamm und die dicken Aeste Anfangs Juli mit flachen Einschnitten versehen werden, worauf der Balsam ausfließt und erhärtet. Ende August findet die erste Ernte Statt, später auch eine zweite und dritte.

Von der jährlich erzielten Menge liefert jedes der Mastix gebenden Dörfer, 23 an der Zahl, 1000 Ctnr. besonders ausgesuchter Waare als Tribut an die Regierung, die auch den Rest käuflich übernimmt und das Ganze in den Handel bringt. Der am Stamm erhärtete reine Mastix heißt Mastix in Thränen; die abgefallenen und durch Schmutz oder sonst wie verunreinigten und gefärbten Stücke bilden den gemeinen Mastix.

Reiner Mastix bildet rundliche, selten getropfte, etwa erbsengroße blaßgelbe durchsichtige Stücke, die meist hell bestäubt sind, einen glasglänzenden Bruch haben und beim Kauen erweichen; sie verbreiten, auf glühende Kohlen geworfen, einen eigenthümlichen angenehmen Geruch. Das spec. Gew. ist 1,074; es ist in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise, in der Siedhitze ganz löslich, die Lösung röthet Lackmus. In Salpetersäure löst er sich bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Camphresinsäure.

Mastix besteht aus wenig flüchtigem Oel, einem in kaltem Alkohol löslichen Harz Alphaharz (80 bis 90 Proc. nach Johnston), das der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist und Mastixsäure genannt wird; ferner aus einem in kaltem Alkohol schwer löslichen Harz, Betaharz (20 bis 10 Proc. nach Johnston), auch Masticin genannt, das sich in siedendem Alkohol löst und der Formel $C_{40}H_{31}O_2$ entsprechend zusammengesetzt sein soll; es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, wird in der Hitze durchsichtig und dann leichter in Weingeist löslich.

Mastix soll verwechselt werden mit Sandarac (s. unten) und Olibanum; letzteres hat matten Bruch und ist undurchscheinend, ersteres bildet fast nur längliche Thränen und wird beim Kauen pulverig.

Anwendung findet der Mastix zum Räuchern, zur Darstellung farbloser Firnisse, rein oder mit Gummilack und Bernstein versetzt, oder in alkoholischer Lösung mit Hausenblaselösung vermischt als ausgezeichneter Kitt für Glas, Edelsteine 2c., in der Pharmacie als Ingredienz von Pflastern.

Pastoharz, Firniß von Pasto. Es kommt aus Südamerika, wo es nach Boussingault von den Indianern von Pasto zum Firnissen von Holzarbeiten gebraucht wird; seine Abstammung ist unbekannt. Es bildet eine zähe Masse, die sich zu sehr dünnen, anklebenden Häuten ausdehnen läßt, ist geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, in Alkohol und Aether mit Hinterlassung einer aufgequollenen Masse löslich, zusammengesetzt nach der Formel $C_{20}H_8O_4$.

Sandarac. Ist das freiwillig oder aus in den Stamm eines zu der Familie der Cupressineen gehörenden, in der Berberei einheimischen Baumes, Callitris quadrivalvis *Ventenat*, ausfließende Harz. Es wird wie Mastix gewonnen und kommt im Handel als ausgelesener und gemeiner Sandarac vor.

Reiner Sandarac bildet längliche spröde, blaßgelbe, durchsichtige Thränen von glasartigem Bruch, die mit einem gelblichen Pulver bestäubt sind und beim Kauen nicht erweichen, sondern zu Pulver zerrieben werden können; er riecht eigenthümlich, besonders beim Erwärmen, ist ziemlich leicht schmelzbar, ziemlich ganz in Alkohol, leicht in Aceton und Kreosot löslich.

Nicht zu verwechseln mit diesem echten Sandarac ist der sogenannte deutsche Sandarac, das aus alten Wachholderstämmen (Juniperus communis *L.*), besonders an der Wurzel ausfließende Harz, das früher fälschlich für von Callitris abstammend gehalten wurde.

Die Bestandtheile des Sandaracs sind nach Unverdorben drei verschiedene Harze: das Alphaharz, in kaltem Alkohol löslich, aus der Lösung durch Wasser weich ausfällbar, wird nach dem Kochen mit Wasser hart, löst sich nur theilweise in Steinöl, leicht vollständig in Kalilauge und Ammoniaklösung; das Betaharz ist in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich, spröde; das Gammaharz wird aus alkoholischer Sandaraclösung durch eine Lösung von Aetzkali in Alkohol gefällt; das gefällte Kaliresinat wird in 60-procentigem Alkohol gelöst durch Salzsäure zersetzt, wobei das Harz als wasserhaltiges Pulver niederfällt, das bei gelinder Wärme, ohne zu schmelzen, das Wasser verliert; wasserhaltig ist es in Kalilauge leicht, getrocknet schwer, in absolutem und 84-procentigem Alkohol leicht, in 60-procentigem nicht löslich. Giese's Sandaracin ist nach Unverdorben ein Gemenge von Beta- und Gammaharz.

Sandarac dient zum Räuchern, zur Darstellung von Firnissen, als Pulver auf Papier gerieben, um das Ausfließen und Durchschlagen der Dinte, namentlich auf radirten Stellen zu verhindern (Radirpulver).

Schellack. Ist das in dem Gummilack neben Farbstoff, Wachs, Pflanzenleim ꝛc. vorkommende Harz, das beim Behandeln desselben mit Wasser und Sodaauflösung hinterbleibt. Darstellung von Schellack s. Bd. II. S. 648.

Das von Farbstoff befreite Harz kommt entweder in großen Klumpen als Klumpen- oder Kuchenlack, oder in dünnen Tafeln, Tafellack (Lacca in tabulis) in den Handel. Letzteres wird gewonnen, indem man das Harz in einem länglichen schlauchartigen leinenen Sack über freiem Feuer erwärmt, die geschmolzene Masse auspreßt, auf Pisangblätter laufen läßt und durch Auflegen anderer Blätter und Pressen in dünne Tafeln bringt. Die mehr oder minder vollständige Entfernung des Farbstoffes, die Feinheit des zum Durchpressen dienenden Gewebes ꝛc. bedingen die verschiedenen Sorten des Handels, die meistens nur in der Farbe variiren und als Blut-, blonder Schellack ꝛc. unterschieden werden.

Normandy hat sich eine durchaus abweichende Methode zum Schmelzen des Schellacks patentiren lassen; ein schmiedeeisernes Rohr wird in Form einer Spirale mit nach unten enger werdenden Windungen gebogen, so daß dadurch die Wandung eines Trichters gebildet wird, dessen Seiten gegen einander eine Neigung von 60° haben. Das Innere wird mit einem feinen Drahtgeflecht in Form eines Filters überzogen, dieses mit dem Schellack angefüllt und dann durch das Schlangenrohr überhitzter Wasserdampf von etwa 135° geleitet; das Harz schmilzt, filtrirt durch das Drahtfilter und kann dann in Form der beliebten dünnen Blätter erhalten werden, indem man es auf ein Paar kalt und feucht gehaltener Metallwalzen fließen läßt. Auf diese Weise wird jede Ueberhitzung, die den Schellack so leicht verdirbt, vollständig unmöglich.

Schellack ist hell- bis dunkelbraungelb, undurchsichtig, spröde, erweicht in der Hitze unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches und läßt sich dann leicht in Fäden ausziehen; auf diese Weise in bronzeglänzende Fäden gebracht, als gesponnener Schellack, kommt er neuerdings auch wohl im Handel vor. Er ist in Aether und flüchtigen Oelen nicht vollständig, leicht in den Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie von Borax löslich; in Ammoniaklösung quillt er auf, löst sich dann in Wasser, wird aber durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt; Chlor entfärbt die Lösung in Natronlauge und schlägt das Harz farblos nieder. Gewöhnlicher Schellack löst sich in kaltem Alkohol bis auf etwas Wachs, in siedendem Alkohol ganz; seine Löslichkeit wird durch äußere Einflüsse, namentlich der Wärme, oft so verändert, daß er selbst in starkem Alkohol nur aufquillt, sich aber nicht löst.

Bestandtheile. Unverdorben hat im Schellack fünf Harze nachgewiesen, neben den im Körnerlack (Bd. II. S. 648) vorkommenden Coccusfett, Wachs, Lackstoff, extractivem Farbstoff. Diese verschiedenen Harze unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel: Alphaharz, braun, leicht schmelzbar, löslich in Alkohol und Aether, macht ungefähr die Hälfte des Ganzen aus, löst sich in Kalilauge mit violetter Farbe; Betaharz wird aus der Lösung des Schellacks in absolutem Alkohol durch Wasser gallertartig gefällt, wird durch Aether klebrig, nach dem Verdunsten desselben aber hart; es löst sich ebenfalls leicht in Kalilauge; Gammaharz ist braun, schmelzbar, kann durch Verdunsten der alkoholischen Lösung und langsames Erkaltenlassen nach dem Schmelzen in Nadeln krystallisirt erhalten werden; verbindet sich leicht mit Basen; Deltaharz ist weich, schmilzt leicht und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien; Epsilonharz ist hart, wird aber in kochendem Wasser knetbar, schmilzt erst bei höherer Temperatur, ist bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Aether unlöslich.

Der Lackstoff bleibt nach Extraction des Körnerlacks mit Alkohol, Wasser und siedendem Alkohol zurück, ist spröde, durchscheinend, gelbbraun, in Alkohol, Aether, Wasser, flüchtigen und fetten Oelen unlöslich, aber in Essigsäure und warmem essigsäurehaltigem Alkohol löslich. Er ist nach Buchner ein Gemenge von Harz und Wachs.

Lacksäure nach Pearson und John, bleibt in Lösung, wenn man die alkoholische Stocklacklösung mit Wasser fällt, und wird durch Verdunsten des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Aether in Lösung erhalten. Aus dieser scheidet sie sich beim Verdunsten in körnigen, an der Luft feucht werdenden Krystallen ab; sie schmeckt sauer und giebt mit Alkalien und alkalischen Erden in Alkohol lösliche, mit Blei, Quecksilber und Eisen in Alkohol unlösliche Verbindungen.

Gebleichter Schellack. Die dunkel gefärbte alkalische Lösung des Schellacks hinterläßt einen gefärbten Ueberzug auf damit überstrichenen Gegenständen; um diesen farblos zu erhalten, muß der Schellack von dem Farbstoff befreit, er muß gebleicht werden. Elsner hat vorgeschlagen, die alkoholische Lösung des Schellacks mit Knochenkohle zu entfärben, eine sehr gute Methode, wobei das Harz durchaus nicht in seinen

Eigenschaften verändert wird. Die Lösung wird mit so viel grob gepulverter, nach Kraut am besten mit Salzsäure ausgezogener, gut ausgewaschener und noch feuchter Knochenkohle vermengt, daß ein dünner Brei entsteht, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine abfiltrirte Probe genügend entfärbt erscheint; dann wird, jedoch ohne Anwendung von Wärme, abfiltrirt, da sich das Wachs in der Wärme lösen und in der Kälte wieder ausscheiden, die Lösung also trüben würde; nach der Filtration ist sie ausgezeichnet verwendbar und von Elsner besonders für Metallgegenstände empfohlen, deren Politur bei Anwendung von mit Chlor gebleichtem Schellack leicht durch einen geringen Rückhalt von Chlor leiden würde.

Chlor zerstört den Farbstoff ebenfalls, verändert aber oft auch das Harz, so daß es an Löslichkeit verliert und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels keinen glänzenden Ueberzug hinterläßt. Nach Wittstein soll man jedoch nach folgender Methode gute Resultate erhalten. 1 Pfd. Chlorkalk wird in 4 Pfd. Wasser vertheilt, so lange mit einer Lösung von - Pfd. Potasche in 3 Pfd. Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und dann nach dem Absetzen die überstehende klare Flüssigkeit abfiltrirt. Zu dieser Bleichflüssigkeit setzt man nach und nach eine Lösung von 1 Pfd. blondem Schellack in 4 Pfd. 90procentigem Alkohol und läßt nach gutem Schütteln die Mischung einige Zeit stehen. Nach einer halben Stunde kann man das Harz durch Zusatz von Salzsäure im Ueberschuß fällen; zweckmäßiger aber verdünnt man die nöthige Menge Säure mit etwa 8 Pfd. kaltem Wasser und setzt unter Umrühren die Schellackmischung hinzu. Das sogleich niederfallende Harz wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in kochendem Wasser zusammengeschmolzen und darin so lange geknetet, als das Wasser noch gefärbt abläuft. Noch warm wird es dann ausgezogen, zusammengelegt, wieder ausgezogen u. s. f., so lange die Temperatur es erlaubt, wodurch es einen seidenartigen Glanz erhält, und dann in Stangen ausgerollt; es ist sehr weiß und löst sich in starkem Alkohol. Nach Sauerwein werden 25 Grm. Schellack in einer Lösung von 10 Grm. Soda in 600 Grm. Wasser gelöst, andererseits 30 Grm. Chlorkalk mit Wasser angerührt, die durchgegossene Flüssigkeit mit so viel Soda versetzt, bis diese keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser zu 600 Grm. verdünnt. Beide Flüssigkeiten werden dann vermischt, so viel verdünnte Salzsäure vorsichtig zugesetzt, daß der dadurch bewirkte Niederschlag beim Umschütteln sich noch wieder löst, und 1 bis 2 Tage dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; dann wird filtrirt, etwas schwefligsaures Natron und dann so viel Salzsäure zugesetzt, bis alles Harz ausgefällt ist. Dieses wird dann in reinem Wasser ausgewaschen und wie oben angegeben zusammengeschmolzen und in Stangen ausgerollt. Der Zusatz von schwefligsaurem Natron soll jede nachtheilige Wirkung des durch die Salzsäure etwa frei werdenden Chlors unmöglich machen.

Um Schellack in Harzgemischen, Firnissen rc. nachzuweisen, bedient sich Schapringer des Verhaltens des in allen, auch den reinsten Schellacksorten vorhandenen Coccusfarbstoffes gegen Alkalien; die zu prüfende Lösung wird mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt und so lange erhitzt, bis sie klar geworden, das Harz vollständig zusammengeschmolzen ist, die Lösung wird dann abfiltrirt und mit Ammoniaklösung versetzt, durch welche sie bei Gegenwart des Coccusfarbstoffes eine rothviolette Farbe annimmt. Feste Stoffe oder Firnißüberzüge werden zur Anstellung der Probe in etwas Alkohol gelöst. Schapringer hat nach dieser Methode noch $^1/_4$ Gran der allerhellsten Schellacksorte erkennen können.

Schellack wird wohl mit Colophonium versetzt; man erkennt es durch Behandeln mit Aether, welcher aus reinem Schellack nur etwa 5 Proc. auszieht, Colophonium aber leicht vollständig löst. Boraxlösung löst bei Siedhitze Schellack bis auf einen geringen harzartigen Rückstand, bedeutende flockige Ausscheidungen deuten auf fremde Beimengungen.

Schellack dient zur Darstellung ausgezeichneter spirituöser Firnisse; mit einer Lösung von Kautschuk in Steinkohlentheeröl giebt er den sogenannten Marineleim (s. Art. Kitt); überhaupt dient er als Kitt, um ihm die Sprödigkeit zu nehmen, mit Wachs und Terpentin versetzt, zur Siegellackfabrikation, zum Steifen der Filzhüte rc. Die Lösung in Boraxlösung dient zum Firnissen von Papier, mit feinem Ruß angerieben als unauslöschliche Dinte.

Tacamahac. Unter diesem Namen kommen im Wesentlichen drei verschiedene Harze im Handel vor:

1) Westindisches, amerikanisches Tacamahac von Elaphrium tomentosum *Jacq.*, einer in Westindien einheimischen Burseracee; es ist ein festes Harz in verschieden großen Stücken, etwas durchscheinend, leicht zerbrechlich, von bräunlicher Farbe, gelblich und röthlich gefleckt, mit flachem glänzendem Bruch; beim Kauen ist es geschmacklos, entwickelt beim Schmelzen keinen Geruch, ist in Alkohol und Alkalien löslich.

2) Ostindisches Tacamahac von Calophyllum Inophyllum *L.*, einer in Ostindien und Cochinchina einheimischen Guttifere, ist jetzt nur noch selten, meistens als veraltete Rarität aufbewahrt, es ist gelbbraun, halbdurchsichtig, fettglänzend, weich und klebrig, riecht stark lavendelähnlich und schmeckt bitterlich, ist in Alkohol löslich.

3) Bourbontacamahac, Marienbalsam von Calophyllum Tacamahaca *Willd.*, von Madagascar und den mascarenischen Inseln, ist anfangs weich und klebend, erhärtet später; es ist dunkel bouteillengrün, riecht widrig, dem Bockshornsamen (Semen foenugraeci) ähnlich, löst sich schwierig und unvollständig in Alkohol, leichter in Aether.

Chemisch sind die verschiedenen Sorten nicht untersucht.

Tacamahac dient zum Räuchern bei Gicht.

Jalappenharz. Die als Arzneimittel geschätzte Jalappenwurzel, die Knollen von Ipomoea Purga *Wender.*, einer Convolvulacee der mexicanischen Anden, verdankt ihre stark purgirende Wirkung einem darin enthaltenen Harze, dem Jalappenharze, das sich wegen seiner gleichmäßigen Vertheilung in der gan-

zen Wurzel nur künstlich durch Ausziehen derselben mit Alkohol darstellen läßt.

Die Wurzel wird zuerst ganz oder zerkleinert durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, von den darin löslichen Bestandtheilen befreit, darauf nach dem Trocknen mit Alkohol ausgezogen. War die Wurzel nach dem Ausziehen mit Wasser behufs der Zerkleinerung getrocknet, so genügt schwacher Alkohol, bei noch feuchten Wurzeln ist derselbe stärker zu nehmen. Das Ausziehen mit Alkohol wird so lange wiederholt, als der Auszug noch genügend gefärbt erscheint, dann wird von den vereinigten klaren Auszügen nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Th. Wasser der Alkohol abdestillirt, wobei weiches Harz mit dem Wasser zurückbleibt; es wird wiederholt mit Wasser geknetet, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, dann zur Entfernung der anhängenden Feuchtigkeit erhitzt, bis eine Probe nach dem Erkalten sich spröde zeigt, und meist in fingerdicke Stangen ausgerollt. Das so dargestellte Harz ist braun, oder nach Entfärbung des alkoholischen Auszuges der Wurzel mit Knochenkohle gelblich, fast weiß, riecht eigenthümlich, zeigt muschligen Bruch, ist spröde, erweicht leicht in der Wärme, ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, löst sich auch in erwärmten Alkalilösungen, doch nicht unzersetzt.

Die Ausbeute ist sehr verschieden; so erhielten:

	Aus 100 Th. der Wurzel	
Cadet de Gassicourt	10,0	Harz
Gerber	7,8	„
Trommsdorff	10—11,25	„
Dulk	12,25	„
Widnmann	22,8	„
Nees v. Esenbeck u. Marquardt	12,3	„

Auf seine Bestandtheile ist das Jalappenharz zuerst untersucht von Kayser, dessen Resultate von Mayer bestätigt wurden. Es enthält ein in Aether lösliches Harz und ein in Aether unlösliches Glucosid. Ersteres bleibt beim Verdunsten des mit Aether bereiteten Auszuges des Jalappenharzes zurück, ist weich, erhärtet an der Luft nicht, löst sich in Alkohol und Alkalilösungen. Letzteres ist von Kayser Rhodeoretin, von Mayer Convolvulin genannt und wird erhalten, wenn man die mit Knochenkohle vollständig entfärbte alkoholische Jalappenharzlösung eindampft, das zurückbleibende Harz mit Aether behandelt, das darin unlösliche in wenig absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Aether fällt. Das niederfallende Convolvulin ist nach dem Trocknen eine weiße, spröde, dem arabischen Gummi ähnliche, geruch- und geschmacklose Masse, ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht in Aether und ist der Formel $C_{62}H_{50}O_{32}$ entsprechend zusammengesetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und auf Zusatz von Wasser wird ein Oel, das Convolvulinol abgeschieden, während Zucker gelöst bleibt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{62}H_{50}O_{32}}_{\text{Convolvulin.}} + \underbrace{10(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{26}H_{24}O_6}_{\text{Convolvulinol.}} + \underbrace{3(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Beim Kochen mit Barytwasser geht das Convolvulin [illegible] Wasseraufnahme in eine weiße, hygroskopische …olvulin gleichende Masse, die Convolvulinsäure über, die sich in jeder Menge Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst und wie das Convolvulin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von Emulsin in Convolvulinol und Zucker zerlegt wird. Ihre Zusammensetzung drückt Mayer durch die Formel $C_{62}H_{53}O_{35}$ aus, die aber wohl $C_{62}H_{52}O_{34}$ sein muß. Das Convolvulinol ist in Wasser unlöslich, hat ein fettartiges Aeußere, geht durch Wasseraufnahme in eine Säure, die Convolvulinolsäure über, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Bei andauerndem Erhitzen mit Salpetersäure geben diese verschiedenen Producte Ipomsäure $C_{20}H_{18}O_8$, die in Wasser in der Kälte schwer löslich ist, in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt; aus dem Spaltungsproduct entsteht sie rein, aus dem Glucoside neben Oxalsäure.

Jalappenharz soll verfälscht mit Colophonium, Guajacharz und dem ähnlich wirkenden Harz des Lärchenschwamms vorkommen; man erkennt sie beim Behandeln mit Terpentinöl, worin sie löslich sind, das Jalappenharz unlöslich ist. Guajacharz enthaltendes Jalappenharz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die durch Wasser grünlich wird, während reines Jalappenharz sich damit schmutzig gelb färbt und durch Wasser farblos wird; Honrad will nach dieser Methode noch $\frac{1}{60}$ Th. Guajacharz erkennen. Jalappenstengelharz, das dem Jalappenharz wohl substituirt wird, ist leicht durch seine Leichtlöslichkeit im Aether zu erkennen, worin das Jalappenharz sich nur theilweise löst (S. 51).

Jalappenharz findet nur in der Medicin Anwendung als starkes Purgirmittel.

Jalappenstengelharz. Ist das aus den fälschlich Jalappenstengel genannten Knollen der in Mexico wachsenden Ipomoea Orizabensis *Pelletan*, nach der bei dem vorigen angegebenen Methode dargestellte Harz, das demselben im Aeußern und der Wirkung gleich, davon nur in der Zusammensetzung und seiner Löslichkeit in Aether verschieden ist.

Es ist ebenfalls ein Glucosid und wird durch Entfärben der alkoholischen Lösung mit Knochenkohle nach dem Verdunsten als gelbliche harzartige Masse erhalten, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, nur schwachen Geruch und Geschmack zeigt; Mayer nannte es Jalappin und fand es der Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ entsprechend zusammengesetzt.

Beim Erhitzen mit Barytwasser geht es durch Wasseraufnahme in die der Convolvulinsäure entsprechende Jalappinsäure über, die ebenfalls amorph, aber in Wasser leicht löslich ist und stark sauer reagirt. Beide zerfallen mit concentrirter Salzsäure in der Kälte oder beim Kochen mit verdünnter Säure in Zucker und Jalappinol nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{68}H_{56}O_{32}}_{\text{Jalappin.}} + \underbrace{10(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{32}H_{30}O_6}_{\text{Jalappinol.}} + \underbrace{3(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Jalappinol krystallisirt in blumenkohlartigen harten Massen, schmilzt bei 62°, ist in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich und geht, mit Alkalilösungen erhitzt, durch Wasseraufnahme in Ja=

lappinolsäure über, die ähnlich dem Jalappinol krystallisirt, bei 64° schmilzt und krystallisirbare Salze giebt.

Mit Salpetersäure geben alle Producte ebenfalls Ipomsäure (S. 52).

Podophyllin. Unter diesem Namen kommt seit einiger Zeit aus Amerika ein aus der Wurzel von Podophyllum peltatum, Familie der Berberideen, durch Ausziehen mit Alkohol dargestelltes Harz, das dort wegen seiner arzneilichen Wirksamkeit vielfach angewendet wird und sich in England schon Eingang verschafft hat. Es ist grünlich braun, löslich in Alkohol und Ammoniaklösung, aus der ersteren Lösung durch Wasser, aus der letzteren durch Salzsäure wieder ausfällbar; in Aether löst es sich nur theilweise. Nach Mayer ist es ein Gemenge von Harz und Berberin (B. II. S. 588).

Seine Wirkung ist der des Jalappenharzes ähnlich, aber milder.

Scammoniumharz. Ist das Harz des Scammoniums, des eingetrockneten Milchsaftes verschiedener Pflanzen, die in fast ganz Kleinasien, Syrien und auf einigen griechischen Inseln wachsen und den Familien der Convolvulaceen, Apocyneen und Asclepiadeen angehören. In die Wurzel dieser Pflanzen werden Einschnitte gemacht, aus denen ein Milchsaft ausfließt, den man eintrocknen läßt und der dann Scammonium ist. Aber in diesem Zustande kommt das Präparat kaum in den Handel, meistens wird es mehr oder weniger noch vermengt mit Gips, Kreide ꝛc., und deshalb hat man neuerdings angefangen, die Wurzeln der betreffenden Pflanzen in England einzuführen, dort das Harz daraus wie das Jalappenharz aus der Jalappenwurzel darzustellen und dieses in den Handel zu bringen. Man unterscheidet im Handel:

1) Aleppisches Scammonium von Convolvulus Scammonia *L.*, Familie der Convolvulaceen; das ganz reine und unverfälschte, sogenannte Jungfernscammonium ist gelb bis schwarzröthlich, auf dem Bruch glänzend, kommt aber bei uns nicht vor; die Handelswaare bildet verschieden große unregelmäßige, dichte oder poröse Stücke, außen hell oder dunkel graugrün bis braun, auf dem Bruch matt, voll kleiner Löcher, mehr oder weniger leicht zerreiblich, schmeckt unangenehm kratzend, scharf, riecht schwach widrig; je nach dem größeren oder geringeren Gehalt an fremden Stoffen schmilzt es schwerer oder leichter. Marquardt hat bis 52 Proc. Gips darin gefunden.

2) Smyrnaisches Scammonium von Periploca Secamone *L.*, Familie der Apocyneen; bildet verschieden große Kuchen, die außen glatt oder matt sind, ein graues, zuweilen grünes Pulver geben, kaum riechen und nur unvollkommen schmelzen. Nach Landerer ist das unter diesem Namen vorkommende Präparat fast immer ein Kunstproduct.

3) Französisches Scammonium von Cynanchum Monspeliacum *R. Br.*, Familie der Asclepiadeen, bildet schwarze, platte dichte Kuchen, die oft von Würmern durchbohrt sind.

Scammonium ist ein Gummiharz, von dessen Bestandtheilen hier nur das Harz betrachtet werden soll. Das reine Harz stellt man daraus dar wie das Jalappenharz aus der Jalappenwurzel; Marquardt fand in den verschiedenen Sorten wechselnde Mengen Harz:

In acht Sorten aleppischen Scammoniums	81,25	bis	8,5	Proc.
In vier Sorten Smyrnaer	37	„	6	„

Das Scammoniumharz ist von Keller und Spirgatis untersucht, die zu ähnlichen Resultaten kamen, aber verschiedene Zusammensetzung der Zersetzungsproducte fanden. Diese wie das Harz selbst haben große Aehnlichkeit mit dem Jalappenharz und seinen Zersetzungsproducten, Spirgatis hält sie sogar für identisch. Es ist ebenfalls ein Glucosid, dessen Zusammensetzung Spirgatis durch die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ ausdrückt, giebt beim Kochen mit Aetzalkalien Scammonsäure $C_{68}H_{56}O_{32} . 3HO$; diese ist in Wasser löslich, bildet eingetrocknet eine gelbliche, geruchlose, amorphe, hygroskopische Masse von bitterem Geschmack. Beide geben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht eine flüchtige Säure, die Scammonolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, und Zucker nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{68}H_{56}O_{32}}_{\text{Scammoniumharz.}} + \underbrace{10(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{32}H_{30}O_6}_{\text{Scammonolsäure.}} + \underbrace{3(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Keller hat später bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Scammoniumharz andere Zersetzungsproducte erhalten: eine in weißen Blättern krystallisirende cholesterinartige Substanz von der Formel $C_{28}H_{28}O_4$, also isomer mit dem Aldehyd der Oenanthylsäure, eine Flüssigkeit von ebenfalls aldehydartigem Charakter, zusammengesetzt nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$, also der des Valerals, und eine zuckerartige Substanz.

Bernstein. Ist das Harz einer oder mehrerer vorweltlicher Coniferen. Im Allgemeinen nimmt man Pinites succinifer *Göppert* als Stammpflanze an; Göppert ist aber der Ansicht, daß vielleicht alle Abietineen und Cupressineen dieses Harz geliefert haben, das ursprünglich wahrscheinlich dem Fichtenharz ähnlich war, im Laufe der Zeit unter Einwirkung von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur so verändert wurde. Er findet sich hauptsächlich an der preußischen Küste der Ostsee, wenig an der englischen Küste, in Braunkohlenlagern Schlesiens, im Elsaß ꝛc., nach Göppert immer im Diluvium, vielleicht überall an secundärer Lagerstätte.

Man gewinnt ihn hauptsächlich durch Fischen mit Netzen, auch wohl durch Auswaschen des Baggerschlammes an der Ostseeküste, durch directes Einsammeln aus den von den Stürmen vom Meeresboden losgerissenen großen Tangen, die auch wohl des Bernsteins wegen mit großen Netzen aufgefischt werden. Beim bergmännischen Betrieb findet man unter einem Sand- und Thonlager eine Schicht von fossilem Holz, in dessen Nähe der Bernstein oft mit Schwefelkies und Alaunerzen zusammen vorkommt.

Bernstein bildet rundliche stumpfeckige, auch platte Stücke mit rauher Oberfläche, von sehr verschiedener Größe, ist hell blaßgelb bis braun, durchsichtig bis undurchsichtig, oft geflammt und wolkig getrübt, hat flachmuschligen Bruch, ist sehr spröde, wird in erhitztem

Oel aber biegsam, hat ein spec. Gew. von 1,065 bis 1,070. Beim Reiben mit wollenen Stoffen wird er in sehr hohem Grade elektrisch; an ihm erkannten die griechischen Philosophen zuerst die Elektricität, die ihren Namen dem alten Namen des Bernsteins (Electrum) verdankt. Göppert unterscheidet wesentlich drei verschiedene, durch ihre Entstehung bedingte Formen: Platten, die sich zwischen Rinde und Holz oder den Jahresringen des Holzes gebildet haben, wellenförmig geschichtete Stücke, durch Ausfließen aus dem Stamm, und rundlich dicke knollige Stücke, durch Ausfließen aus der Pfahlwurzel.

Die Größe der Bernsteinstücke variirt sehr; das größte bis jetzt gefundene hat ein Gewicht von 20 Pfd. Die Stücke schließen häufig, wie auch noch jetzt sich bildende Harze, Insecten und Pflanzen und deren Theile ein; von den ersteren trifft man jetzt nur noch Lepisma saccharinum lebend, von den Pflanzen existiren jetzt noch viele, Zellenpflanzen wie höher organisirte Pflanzen. Göppert hat in diesen Einschlüssen die Repräsentanten von 24 verschiedenen Familien mit 64 Gattungen und 162 Arten aufgefunden, die Bernsteinflora und -Fauna. Neben diesen Einschlüssen hat man noch in kleinen Hohlräumen sehr geringe Mengen einer Flüssigkeit gefunden, die flüchtig ist, aber wegen zu geringer Menge nicht untersucht ist.

Der Bernstein ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, flüchtigen und fetten Oelen in geringer Menge löslich; kochendes Leinöl erweicht ihn. Berzelius fand darin neben ätherischem Oel und Bernsteinsäure zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und 85 bis 90 Proc. Bernsteinbitumen, Succinin, das Schrötter und Forchhammer wie reinen Bernstein nach der Formel $C_{10}H_8O$ zusammengesetzt fanden. Baudrimont fand einen geringen Schwefelgehalt. Salpetersäure zersetzt den Bernstein, löst ihn unter Bildung von viel Bernsteinsäure, die auskrystallisirt; Döpping erhielt so aus 12 Th. Bernstein 1 Th. Säure und fand unter den bei dieser Zersetzung sich bildenden flüchtigen Producten einen Körper von den Eigenschaften des Camphers; bei mehrtägiger Einwirkung entsteht viel Camphresinsäure. Beim Erhitzen schmilzt der Bernstein bei 280 bis 290° unter Zersetzung; bei der trocknen Destillation bilden sich von flüchtigen Producten Wasser, Bernsteinsäure und Bernsteinöl, Bernsteincolophonium bleibt zurück; erst bei sehr hoher Temperatur liefert dieses noch eine gelbe wachsartige Substanz, Bernsteincampher, und es hinterbleibt Kohle. Wird Bernstein mit Salzsäure rasch destillirt, so geht neben Bernsteinsäure ein ebenfalls Bernsteincampher genannter Körper über, der von der Bernsteinsäure durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser befreit, in heißem Alkohol gelöst, sich beim Erkalten in gelben undurchsichtigen geruch- und geschmacklosen glimmerartigen Blättchen ausscheidet, die bei 85° schmelzen und aus gleichen Aequivalenten Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzt sind.

Wird Bernsteinpulver mit warmem Alkohol ausgezogen, der nach dem Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand durch Sieden mit Wasser von Bernsteinsäure und flüchtigem Oel befreit, wieder in warmem Alkohol gelöst und erkalten gelassen, so scheidet sich ein Theil des Gelösten ab; die abfiltrirte Lösung hinterläßt beim Verdunsten das leicht lösliche Alphaharz, gelb, durchsichtig, in Kalilauge mit hellgelber Farbe löslich; das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene schwer lösliche Betaharz ist geruch- und geschmacklos, nicht unzersetzt schmelzbar. Das Gammaharz ist in warmem Alkohol unlöslich und hinterbleibt beim ersten Ausziehen; es löst sich nicht in Aether und Alkohol, leicht aber nach dem Erhitzen an der Luft, wobei es ohne zu schmelzen aufschwillt und schwarzbraun wird; bei Luftabschluß erhitzt schmilzt es und ist dann ebenfalls löslich.

Bernsteinsäure ist im Bernstein enthalten; sie findet sich in einigen Braunkohlen, in vielen Pflanzen, z. B. im Lattich, Wermuth, im thierischen Organismus in der Milz, in verschiedenen Exsudaten. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure, bei der weinigen Gährung des Traubenzuckers, bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk zugleich neben Essigsäure und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{3(C_8H_6O_{10})}_{\text{Aepfelsäure.}} = \underbrace{2(C_8H_6O_8)}_{\text{Bernsteinsäure.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{4(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Um aus Bernstein die Bernsteinsäure zu gewinnen, wird er für sich oder nach Zusatz von etwas Schwefelsäure destillirt, wobei die Bernsteinsäure mit dem flüchtigen Oel überdestillirt; sie wird zur Entfernung des letzteren zwischen Papier abgepreßt, auch mit Salpetersäure gekocht, welche die Bernsteinsäure nicht verändert, aber das brenzliche Oel zerstört; sie wird schließlich durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Oder man stellt sie aus rohem äpfelsaurem Kalk dar, der durch Neutralisiren des Saftes der Vogelbeeren (der Früchte von Sorbus aucuparia) leicht und billig gewonnen werden kann, nach folgendem, von Dessaignes angegebenem Verfahren: Roher äpfelsaurer Kalk wird mit Wasser übergossen nach Zusatz von faulem Käse bei einer Temperatur von 15 bis 30° der Gährung überlassen, der dabei gebildete bernsteinsaure Kalk nach dem Abspülen mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure übergossen gelinde erwärmt. Die wieder erkaltete Lösung von Bernsteinsäure wird vom gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt und durch Eindampfen concentrirt, wonach die Bernsteinsäure auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Sublimation rein erhalten wird. Kohl erhielt aus 7 Pfd. äpfelsaurem Kalk 6 Pfd. rohen bernsteinsauren Kalk und daraus $2^{19}/_{32}$ Pfd. unreine Säure, die durch Sublimation $1^{15}/_{16}$ Pfd. reine Säure gaben. Bei sehr stürmischer Gährung zerfällt die bereits gebildete Bernsteinsäure, sowie die Essigsäure wieder und es entstehen Buttersäure und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{3(C_8H_6O_8)}_{\text{Bernsteinsäure.}} = \underbrace{2(C_8H_8O_4)}_{\text{Buttersäure.}} + \underbrace{8(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

oder die Buttersäure entsteht direct aus Aepfelsäure:

$$\underbrace{2(C_8H_6O_{10})}_{\text{Aepfelsäure.}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + \underbrace{8(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{4H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Bernsteinsäure bildet wasserhelle, geruchlose, an der Luft unveränderliche Krystalle, die bei 180° schmelzen, bei 235° sieden und sich dabei in wasserfreie Bernsteinsäure und Wasser zerlegen, ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aether löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_6O_8$; sie ist eine zweibasische Säure, denn sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, in denen 1 resp. 2 At. H durch Metall vertreten sind; ihre rationelle Formel ist daher $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat giebt sie Oxalsäure; in verdünnter Lösung zersetzt sie sich nach Seekamp bei Gegenwart eines Uranoxydsalzes im Sonnenlicht in Propionsäure und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} = \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure.}} + \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Bernsteinsäure findet in der Medicin Verwendung.

Bernsteinöl, welches auf dem bei der Bernsteindestillation gewonnenen Destillate schwimmt, ist bräunlich, riecht unangenehm, wird durch Rectification über Kohle blaßgelb und dünnflüssig erhalten und riecht dann weniger unangenehm, hat ein spec. Gew. von 0,91 bis 0,83 bei 25°. Pelletier und Walter erkannten es als ein Gemisch von zwei verschiedenen Oelen, von denen das eine bei der Destillation des Bernsteins zuerst übergeht, keinen constanten Siedpunkt hat, aber wie Terpentinöl zusammengesetzt ist, das zweite erst bei Rothglühhitze übergeht. Döpping erhielt durch abwechselndes Behandeln des rectificirten Oels mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure ebenfalls ein Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls, das von 140 bis 170° siedete. Salpetersäure zersetzt das Bernsteinöl unter Erhitzen und Aufblähen zu einer rothbraunen harzigen Masse von eigenthümlichem moschusähnlichem Geruch, die in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen löslich ist und früher unter dem Namen künstlicher Moschus in der Medicin Anwendung fand.

Das **Bernsteincolophonium** ist ein glänzendes, gleichmäßiges Harz von schwarzer Farbe, das sich in Terpentinöl leicht löst; es findet Anwendung zur Darstellung von Firnissen, besonders in der Wachstuchfabrikation; war bei der Darstellung von Bernsteinsäure zur Erhöhung der Ausbeute Schwefelsäure zugesetzt, so läßt sich der Rückstand erst nach vollständigem Auswaschen mit sodahaltigem Wasser zur Firnißbereitung verwenden.

Der bei der trocknen Destillation sich bildende **Bernsteincampher** ist eine gelbe wachsartige Masse, aus der Aether eine harzartige Masse auszieht; es hinterbleibt ein glimmerartig glänzendes Pulver, das durch Behandeln mit Alkohol in zwei Bestandtheile zerlegt werden kann, in Succisteren, das darin löslich, und Chrysen, das darin unlöslich ist. Das Succisteren bildet meistens geruch- und geschmacklose Nadeln, die bei 160° schmelzen, über 300° erhitzt destilliren, in Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe löslich und der Formel $C_{30}H_{10}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Chrysen bildet schön glänzende gelbe Flittern ohne Geruch und Geschmack, die bei 230 bis 235° schmelzen beim Erkalten krystallinisch erstarren, bei höherer Temperatur sublimiren, in Wasser und Alkohol ganz, in Aether fast unlöslich sind, von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt werden, beim Erwärmen sich mit dunkelgrüner Farbe lösen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_4$.

Große und schöne Stücke Bernstein dienen zur Darstellung von Schnitzwerken, Schmuckgegenständen ꝛc. der verschiedensten Art; die kleinen Stücke, sowie der Abfall von der Verarbeitung der größeren dienen zur Darstellung der Bernsteinsäure und des Bernsteincolophoniums, auch direct zur Darstellung von Firnissen; in der Medicin wird er zu Räucherungen bei Gicht verwendet.

Asphalt, s. Bd. I. S. 677.

Die übrigen fossilen Harze, soweit sie von Interesse sind, finden sich bei Asphalt erwähnt, es möge noch der Ozokerit angeführt werden, der neuerdings für technische Zwecke empfohlen worden ist. Die physikalischen Eigenschaften desselben aus der Moldau und von Newcastle weichen etwas ab; der in der Moldau gefundene ist dunkel grauschwarz, schmilzt bei 50 bis 60° und eignet sich als Surrogat für Wachs sehr gut zum Ueberziehen von Leinen und Papier, da er von wäßrigen Säuren und Alkalien fast gar nicht angegriffen wird; Eisenblech damit überzogen und bis zum Verbrennen desselben erhitzt, erhält einen festen firnißartigen Ueberzug, der sehr gut gegen atmosphärische Einflüsse, selbst saure Dämpfe schützt.

Von harzartigen Producten des thierischen Organismus sind zu erwähnen:

Bibergeilharz, findet sich in dem als Arzneimittel sehr geschätzten Bibergeil (Castoreum), einer eigenthümlichen Masse, die sich bei dem Biber (Castor fiber *L.* und americanus *Cuv.*) und zwar bei beiden Geschlechtern in eigenthümlichen Beuteln in der Nähe der Geschlechtstheile absondert, deren Bildung und Zweck für den Organismus noch nicht sicher bekannt ist. Brandes fand in canadischem Bibergeil 13,85 Proc., in dem russischen 85,60 Proc. Harz, das in Alkohol und Alkalilösungen leicht, in Aether fast nicht löslich, sonst nicht weiter untersucht ist.

Moschusharz, in dem Moschus, einem Secret, das sich bei dem Moschusthier (Moschus moschiferus *L.*), aber nur bei dem männlichen, in einem zwischen den Geschlechtstheilen und dem Nabel befindlichen Beutel ansammelt; das Harz ist in Alkohol und Aether löslich, gelbbraun, etwas weich, von bitterem Geschmack, in Kalilauge selbst beim Kochen wenig löslich. Geiger und Reimann erhielten aus chinesischem Moschus 5,0 Proc. Harz.

C. Grote.

Heiz- oder Brennstoffe.

Je mehr die Industrie sich ausdehnt, je großartigere Fortschritte die Technik macht, um so größer wird die Wichtigkeit der Materialien, denen Industrie und Technik ihr Dasein verdanken. Wie wäre es möglich, daß diese die hohe Vollendung erreicht hätten, auf der sie jetzt schon stehen, wie wären Vervollkommnungen denkbar, wenn wir nicht das allbelebende Agens, die Wärme, erzeugen und sie beliebig verwerthen könnten! Der rohe Naturmensch an fernen Küsten bedient sich des Feuers, um den Baumstamm zum Canoe umzuwandeln, in dem er die Flüsse und Gewässer durchkreuzt, der europäische Schiffsbauer ist auf dasselbe Feuer angewiesen, um aus Blechplatten die Riesenschiffe zusammenzusetzen, welche, fast kann man sagen, unbegrenzte Lasten tragen und mit Schätzen beladen den Stürmen der Weltmeere Trotz bieten. Längst hat das Feuer aufgehört nur dazu zu dienen, uns vor Kälte zu schützen und unsere Speisen zu bereiten, die Technik hat sich seiner bemeistert und ihm verdanken wir die Möglichkeit der Befriedigung aller der Bedürfnisse, welche das Leben angenehm machen, ihm verdanken wir die Ausbildung der Künste und Wissenschaften, welche unserer Zeit zur Zierde gereicht. Wie wäre es möglich, daß Astronomen in unendlicher Ferne, da, wo man vor noch nicht zu langer Zeit nur Nebelflecken kannte, Sonnen, von Planeten umgeben, entdecken, wenn ihnen die Technik nicht ihre so ausgebildeten Instrumente, ihre tadelfreien Gläser geliefert, und wie hätten diese dargestellt werden können, wenn der Mensch nicht verstanden hätte, die Wärme zu seinem Vortheil auszubeuten! Es mag uns daher vergönnt sein, die Eigenschaften der Wärme, ihre Wirkungen und ihren Einfluß, welchen sie auf andere Körper ausübt, hier kurz zu beschreiben, ehe wir zu den Stoffen, durch deren Verbrennung sie bemerkbar wird, übergehen.

Wärme. — Eigenschaften und Wesen derselben. Die Wärme giebt sich in den Körpern vielfach durch einen eigenthümlichen Gefühlseindruck zu erkennen, dessen Intensität mit Temperatur bezeichnet wird, welche, mag sie hoch oder niedrig sein, das Gewicht der wägbaren Materie nicht verändert.

Das äußere Gefühl ist aber nicht immer Beweis der Gegenwart oder Abwesenheit der Wärme. Wir nennen einen Gegenstand warm, sobald er wärmer als der Theil unseres Körpers ist, welcher mit ihm in Berührung kommt, kalt, sobald er nicht so warm ist, als die Hand, die ihn hält. Wärme und Kälte sind daher nur relative Begriffe und bezeichnen nicht den Betrag oder die Menge der Wärme, welche ein Körper enthält. Man kann sich dieses leicht verdeutlichen, indem man die beiden Hände ungleichen Temperaturen aussetzt, also die eine z. B. in eiskaltes Wasser taucht, die andere an den warmen Ofen legt und dann einen Stab, welcher die Wärme der gewöhnlichen Luft hat, mit beiden ergreift. Der Stab erscheint der kalten Hand warm, der warmen kalt. Derselbe Gegenstand bringt daher sowohl das Gefühl der Wärme, wie das der Kälte hervor, obgleich er wirklich einen bedeutenden Betrag von Wärme enthält.

Durch die Wärme werden alle Körper ausgedehnt, d. h. ihre Moleküle, die kleinsten Theilchen, aus denen sie bestehen, werden durch sie in Bewegung gesetzt und weiter von einander entfernt. Die Weite der Entfernung, bis zu welcher sie gebracht werden, hängt von der Quantität der Wärme ab, welche ihnen mitgetheilt wird und welche sie aufnehmen können. Die Wärme durchdringt alle Körper und scheint darin in ununterbrochenen Strömungen zu circuliren, namentlich wenn sie in einzelnen Theilen derselben in größerer Menge vorhanden ist, als in anderen. Sie geht von einem Gegenstande zum anderen in geraden Linien über, mit einer Schnelligkeit, die bis jetzt noch nicht bestimmt ist, die aber höchst wahrscheinlich keine viel längere Zeit erfordert, als die Bewegung der Lichtstrahlen. Ihre Intensität vermindert sich dabei im Verhältniß des Quadrats der Entfernungen. Wenn daher der Effect der Wärme in einem Abstande von einem Fuß von der Wärmequelle gleich 1 ist, so wird er in der doppelten Weite, also bei 2 Fuß Entfernung nur gleich $\frac{1}{4}$ sein, bei 3 Fuß gleich $\frac{1}{9}$ u. s. f. — Die Wärme geht auf drei verschiedene Weisen von einem Gegenstande auf den anderen über. Sie wird entweder geleitet, ausgestrahlt oder durch andere Körper hindurchgelassen. In vielen dieser Eigenschaften ist sie dem Lichte ähnlich.

Zur Erklärung der Wärmeerscheinungen nahm man früher die Anwesenheit eines eigenthümlichen, unsichtbaren, gewichtslosen Stoffes, des Wärmestoffes, in der wägbaren Materie an, dessen höchst feine Theile in die dichtesten Körper einzudringen vermögen, deren Atome umhüllen und von diesen angezogen sich wechselseitig abstoßen. Danach würde durch einen Abfluß des Wärmestoffs eine Temperaturerniedrigung, durch Zufluß desselben eine Erhöhung der Temperatur eintreten.

Nach einer neueren Ansicht sollen die Wärmeerscheinungen durch Schwingungen der kleinsten Theile der Körper, welche auf die umgebenden Aethermassen übergehen, und die Temperaturschwankungen durch Aenderung der Intensität der die Schwingungen veranlassenden lebendigen Kraft herbeigeführt werden. Heftige moleculare Erschütterungen der Materie, z. B. durch Reibung, Hämmern, Walzen, Pressen 2c. erzeugen Wärme und nach Umständen auch Licht, indem dadurch der Aether in oscillatorische Bewegung versetzt wird.

Hat gleich diese letztere Hypothese viel für sich und lassen sich namentlich die Erscheinungen der strahlenden Wärme danach versinnlichen, so kann man doch die erstere Hypothese noch nicht ganz zur Erklärung mancher Vorgänge entbehren.

Quellen der Wärme. Die Wärme wird uns theils von der Sonne zugesandt, sie entsteht theils durch die Wirkung der Elektricität, theils durch chemische, theils durch mechanische Einflüsse. Früher nahm man

auch die Lebenskraft als einen Ursprung von Wärme an, wir können jetzt aber die Entstehung der Wärme im Organismus vollkommen durch chemische und mechanische Processe erklären.

Die Temperatur, welche auf der Sonnenkugel herrschen muß, ist von Pouillet annäherungsweise auf 1450 bis 1750° geschätzt. Wenn man die Strahlen der Sonne in Brennspiegeln oder durch Linsen sammelt, so kann man eine sehr bedeutende Wärme auf Körper in großen Entfernungen wirken lassen. Buffon verbrannte ein Brett von mit Theer bestrichenem Buchenholz in einer Entfernung von 66 Fuß mit 40 Brennspiegeln; mit Hülfe von 128 Spiegeln entzündete er ein Brett, welches in einer Weite von 150 Fuß aufgestellt war. Viele Metalle lassen sich, wenn man die Strahlen der Sonne mit Linsen sammelt, leicht schmelzen.

Mit Hülfe der Elektricität und des Galvanismus lassen sich die höchsten Temperaturgrade erzielen, welche man bis jetzt erlangt hat. Substanzen, welche allen übrigen Mitteln widerstehen, schmelzen zwischen den Polen der Batterie mit Leichtigkeit. Durch die Entladung einer hinreichend starken Leydener Batterie verflüchtigt sich Kupfer, in Form von dicken Drähten angewendet, mit grünen Dämpfen. Platindrähte lassen sich schon mit 6 bis 8 Elementen der Grove'schen Batterie schmelzen.

Die Wärme, welche wir im täglichen Leben verwenden, ist der Effect chemischer Processe — der Verbrennung. Unter Verbrennung versteht man gewöhnlich die Veränderung, welche eine Substanz erleidet, nachdem sie an der Luft entzündet ist, wobei Licht und Wärme entwickelt wird, während der Körper selbst verschwindet, verzehrt wird. Die Verbrennung besteht, vom chemischen Standpunkte betrachtet, in der Verbindung der Elemente eines Körpers mit Sauerstoff. Es wird dabei stets Wärme frei, wenn auch manchmal in kleinen Mengen; eine Lichterscheinung ist nicht bei der Verbrennung bedingt. Entzünden wir einen Holzspan, so vereinigen sich die Elemente desselben, der Kohlenstoff und der Wasserstoff, mit dem Sauerstoff, der theils schon als solcher im Holze enthalten ist, theils aus der Luft aufgenommen wird. Die Producte sind dann Kohlensäure und Wasser. Der Holzspan verschwindet dabei, er wird unseren Augen unsichtbar, die Bestandtheile desselben lassen sich aber in ihrer ganzen Quantität wieder sammeln und nachweisen. Er hat dabei seine Form geändert — seine Elemente sind geblieben. Denn die Elemente sind ja unvergänglich. Läßt man Eisen längere Zeit an feuchter Luft liegen, so bedeckt es sich bald mit einer gelblich rothen Substanz, die Jeder unter dem Namen Rost kennt. Das Eisen hat dabei ebenfalls eine Verbrennung erlitten und der Rost ist das Product derselben. Er enthält Eisen in Verbindung mit Sauerstoff. Obgleich die Veränderung so langsam ist, daß Tage, ja selbst Wochen darüber hingehen, so wird trotzdem Wärme dabei frei, wir bemerken sie nur nicht, weil die Menge derselben, welche zur Zeit unserer Beobachtung entwickelt wird, so gering ist, daß sie verschwindet. Aber die Verbrennung des Eisens kann auch so lebhaft gemacht werden, daß sie sich sofort als solche zu erkennen giebt. Erhitzt man nämlich einen Eisendraht an dem einen Ende bis zum heftigen Glühen und führt ihn dann in reines Sauerstoffgas, so treten augenblicklich die brillantesten Erscheinungen ein. Der Draht verschwindet unter heftigem Funkensprühen, unter Lichterscheinung, die so lebhaft ist, daß die Augen sie kaum ertragen können, und die Wärme, welche dabei frei wird, ist so bedeutend, daß das geschmolzene Eisenoxydul-oxyd tief in das Glas des Behälters, in dem die Verbrennung geschieht, eindringt. Die Verbrennung kann selbst in Flüssigkeiten stattfinden. Bringt man Eisen in Salpetersäure, so liefert diese den erforderlichen Sauerstoff. Die Flüssigkeit erwärmt sich, die Salpetersäure wird zersetzt, ein Theil ihres Sauerstoffs verbrennt und oxydirt das Eisen, während die so zerstörte Salpetersäure als Stickoxydgas entweicht. Bei diesem Processe bemerkt man keine Lichterscheinung. Bringt man aber Phosphor in siedendes Wasser und leitet mittelst eines Glasrohrs Sauerstoff bis auf den Boden des Gefäßes, so sieht man selbst unter dem Wasser die schönste Lichterscheinung, während der Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt. Die Wärme unseres Körpers ist ebenfalls der Effect der Verbrennung. Wir nehmen als Nahrung theils solche Substanzen zu uns, welche reich an Stickstoff sind; diese sind bestimmt, Fleisch, Blut, Muskeln zu schaffen. Andere, welche im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, also Stärke, Zucker, Fette, dienen dazu, durch ihre Verbrennung die Wärme des Körpers zu erhalten. Liebig sagt darüber Folgendes:

„Alle lebenden Wesen, deren Existenz auf einer Einsaugung von Sauerstoff beruht, besitzen eine von der Umgebung unabhängige Wärmequelle. Diese Wahrheit bezieht sich auf alle Thiere, sie erstreckt sich auf den keimenden Samen, auf die Blüthe der Pflanze und auf die reifende Frucht. Nur in den Theilen des Thieres, zu denen arterielles Blut und durch dieses der durch den Athmungsproceß aufgenommene Sauerstoff gelangen kann, wird Wärme erzeugt. Haare, Wolle, Federn besitzen keine eigenthümliche Temperatur. Diese höhere Temperatur des Thierkörpers oder, wenn man will, Wärmeausscheidung, ist überall und unter allen Umständen die Folge der Verbindung einer brennbaren Substanz mit Sauerstoff. In welcher Form sich auch der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff verbinden mag, der Act der Verbindung kann nicht vor sich gehen, ohne von Wärmeentwicklung begleitet zu sein; gleichgültig, ob sie langsam oder rasch erfolgt, ob sie in höherer oder niedrigerer Temperatur vor sich geht, stets bleibt die freigewordene Wärmemenge eine constante Größe. Wenn wir uns denken, daß sich der Kohlenstoff der Speisen im Thierkörper in Kohlensäure verwandele, muß ebenso viel Wärme entwickelt werden, als wenn er in der Luft oder im Sauerstoffgas direct verbrannt worden wäre; der einzige Unterschied ist der, daß die erzeugte Wärmemenge sich auf ungleiche Zeiten vertheilt. In reinem Sauerstoffgas geht die Verbrennung schneller vor sich, die Temperatur ist höher; in der Luft langsamer, die Temperatur ist niedriger, sie hält aber länger an."

Die Quantität des Kohlenstoffs, welche einem erwachsenen Menschen täglich durch Nahrungsmittel zuge-

führt werden muß, beträgt 27,8 Loth, diese werden dann in Form von 540 Liter Kohlensäuregas wieder ausgeathmet.

Manche andere chemische Processe finden auch unter Feuererscheinung Statt. Das Antimon verbindet sich unter heller Lichtentwicklung mit dem Chlor, erwärmtes Eisen wird in Schwefeldampf glühend. Versteht man unter Verbrennung im eigentlichen Sinne die Vereinigung eines Körpers mit einem anderen unter Licht- und Wärmeerscheinung, so bezeichnet man Fälle der früher genannten Art besser mit Oxydation, wiewohl sie auch zuweilen unter Verbrennung begriffen werden.

Außer durch chemische Processe wird auch auf mechanischem Wege Wärme entwickelt, durch Schlag, Stoß oder Reibung. Wenn man eine Eisenstange hämmert, so wird bei jedem Streiche eine gewisse Menge Wärme frei; fährt man lange genug fort und folgen die Schläge rasch genug, so kann die Stange bis zum Rothglühen erhitzt werden. Hat man dieses einmal erreicht und läßt das Eisen dann abkühlen, so kann man das Hämmern wiederholen, — man bemerkt aber nicht mehr denselben Effect, die Stange wird nicht wieder glühend, wenn man sie nicht inzwischen im Feuer erhitzt und wieder abgekühlt hat. Die kleinsten Theilchen des Eisens scheinen durch das Hämmern in so nahe Berührung gebracht zu werden, daß sie vorher durch das Erwärmen im Feuer wieder von einander entfernt werden müssen, um diese Erscheinung von Neuem zu zeigen. Eine ganz ähnliche Erscheinung sehen wir in einem bekannten physikalischen Experiment. Comprimirt man Luft rasch und unter starkem Drucke, so erwärmt sie sich so bedeutend, daß Zunder entzündet werden kann; dehnt sie sich dann wieder aus, so ist die Wärme verschwunden. Berthollet bestimmte die Temperaturerhöhung, welche in einer Prägemaschine entwickelt wird, und fand, daß das Metall beim ersten Schlage um 9,6°, beim zweiten um 4° und beim dritten nur um 1° erwärmt wurde.

Die Erwärmung durch Reibung hat man oft zu beobachten Gelegenheit. Reibt man einen gläsernen Cylinder heftig mit einem Tuche, so wird er bald so warm, daß man ihn nicht mehr in den Händen halten kann. Man wendet dieses an, um Glasgefäße zu zerschneiden. Spannt man einen starken Bindfaden um den Hals einer Retorte und zieht diese nur kurze Zeit in der Schlinge hin und her, so wird die Stelle so weit erwärmt, daß das Glas dort abspringt, sobald man es mit einem kalten Gegenstand berührt. Jeder Handwerker bemerkt die Erwärmung seiner Instrumente beim Sägen, Hobeln, Bohren. Selbst wenn man zwei Stücke Eis zusammenreibt, wird Wärme frei; sie ist hinreichend, um beide zu schmelzen. Nach Rumford wird beim Bohren eines Geschützstückes von 7 1/2 Zoll Durchmesser, wenn das Instrument in der Minute 30 Umdrehungen unter einem Druck von 10000 Pfd. macht, so viel Wärme frei, als erforderlich ist, um 18 Pfd. Wasser in 2 1/2 Stunden ins Sieden zu bringen. Die Feuererscheinung beim Anschlagen des Stahls beruht auf demselben Umstande. Der Stahl wird dabei so erhitzt, daß die kleinen Theilchen desselben, welche beim Schlagen losgerissen werden, an der Luft verbrennen.

Expansivkraft der Wärme. Alle Körper werden durch Aufnahme von Wärme ausgedehnt. Nur Thon zieht sich mit steigender Hitze zusammen. Während die kleinsten Theile der Materie vermöge der inwohnenden Cohäsionskraft sich anzuziehen, also das Volum zu vermindern streben, so übt die Wärme eine Gegenwirkung auf dieselbe aus und strebt das Volum zu vergrößern, und zwar ist diese Volumvermehrung bei gleicher Wärme verschieden, in höherer Temperatur verhältnißmäßig größer, als in niederer, am stärksten bei Gasen, weniger stark bei Flüssigkeiten und noch weniger bei festen Körpern. Flüssige Körper dehnen sich um so mehr aus, je näher sie bei gewöhnlicher Temperatur der Gasform stehen. Durch Aufnahme von Wärme wird der Aggregatzustand der Körper verändert, d. h. feste Körper werden flüssig und letztere gasförmig. Manche Körper haben eine so große Wärmecapacität, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleiben, während andere, die im gewöhnlichen Zustande fest oder flüssig sind, erst eine entsprechende Menge Wärme aufnehmen müssen, um ihre kleinsten Theilchen so weit von einander zu entfernen, daß sie als Dampf oder Gas erscheinen. Indem man die festen Körper erwärmt, überwiegt die Expansionskraft der Wärme die Cohäsion, welche die einzelnen Theilchen zusammenhielt, und dehnt sie je nach der Menge der absorbirten Wärme mehr oder weniger weit aus. Dieselbe Menge von Wärme dehnt aber verschiedene Körper in sehr verschiedenem Maße aus. Solche, welche beständig gasförmig sind, haben keinen Widerstand zu überwinden, sie können gleichmäßig für jeden Temperaturgrad ihr Volum vergrößern. Flüssige und feste Körper dehnen sich in dem Maße aus, als ihre Cohäsionskraft überwunden wird. Wo die letztere sehr groß ist, ist eine große Menge Wärme erforderlich; wo sie gering ist, ist weniger Wärme nöthig. Gase werden sich daher leicht und bedeutend ausdehnen, Flüssigkeiten schwerer und geringer als dampfförmige Körper und feste Körper wieder weniger als Flüssigkeiten.

Auf die Expansion, welche Gase, Flüssigkeiten oder feste Körper beim Erwärmen erleiden, ist die Construction der verschiedenen Wärmemesser oder Thermometer basirt.

Das Thermometer*) besteht in seiner einfachsten Form aus einer in eine Kugel endigenden Glasröhre, welche mit Quecksilber oder einer anderen Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Punkte gefüllt ist. Das Steigen oder Fallen derselben in der Röhre, welches durch Expansion oder Contraction bedingt ist, zeigt den Wechsel der Temperatur des die Kugel und Röhre umgebenden Mediums an.

Das Thermometer wurde im sechszehnten Jahrhundert von Florentinischen Akademikern erfunden. Man bediente sich zuerst der Ausdehnung der Luft, um Temperaturdifferenzen zu bestimmen; obgleich diese regelmäßiger als die der tropfbar flüssigen Körper stattfindet, so hatte die Anwendung des Instruments doch viele

*) Thermometer, welches die Temperatur selbst regulirt, in Dingler's Journ. Bd. 175, S. 389.

Schwierigkeiten und ließ nur ungenaue Beobachtungen zu. Man wählte daher bald ein anderes Fluidum und versuchte die Anwendung des Leinöls und dann die des Alkohols; aber erst als man diese durch Quecksilber ersetzte und den über dem Quecksilber befindlichen Raum luftleer machte, erhielt man vollkommen richtige Resultate. Der große Vorzug des Quecksilbers vor allen übrigen Flüssigkeiten besteht darin, daß es zwischen 0° und 100° C. sich nahezu gleichförmig ausdehnt, also die Volumzunahme nahezu der Temperaturerhöhung proportionirt ist. Es ist außerdem ein guter Wärmeleiter, daher vertheilt sich die aufgenommene Wärme rasch durch seine ganze Masse, die Instrumente zeigen demnach die geringste Temperaturveränderung mit absoluter Schärfe und Präcision an. Die Ausdehnung des Quecksilbers ist bei hohen Wärmegraden, wie die aller übrigen Körper, nicht ganz gleichmäßig, sie nimmt zu in dem Verhältniß als die Wärme steigt, sie ist aber bei Temperaturen, welche zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedpunkt des Wassers liegen, so unbedeutend abweichend, daß man den Fehler, welcher bei Observationen aus diesem Umstande entstehen könnte, meist unberücksichtigt läßt. Diese Abweichung wird nahezu durch die Expansion des Glases compensirt, da das Glas sich fast in demselben Verhältniß als das Quecksilber ausdehnt.

Das Princip aller Quecksilberthermometer ist dasselbe, nur ihre Construction erleidet einige Abweichungen. An allen Thermometern sind zwei Punkte (Fundamentalpunkte) gewählt, die man stets mit Genauigkeit bestimmen und bei denen man die Ausdehnung des Quecksilbers beobachten kann. Die Zwischenräume sind in beliebig viel gleich große Theile gebracht, die aber bei den verschiedenen Instrumenten in solchem Zusammenhange stehen, daß man die Angaben des einen leicht auf die des anderen reduciren kann. Die beiden Temperaturen, von denen man ausgeht, sind der Siedpunkt des Wassers und der Schmelzpunkt des Eises. Diese finden bei gleichem Luftdruck stets bei gleicher Temperatur Statt. Der Normalluftdruck wird durch einen Barometerstand von 760 Millimeter angezeigt.

Zur Darstellung der Thermometer wählt man sich Glasröhren von sehr starken Wänden und enger Oeffnung, die sogenannten Capillarröhren, und überzeugt sich vor Allem davon, daß die Röhre ein ganz gleiches Kaliber habe. Dies geschieht, indem man in die unten und oben offene Röhre eine geringe Menge Quecksilber bringt und die Länge des Metallsäulchens mit einem Zirkel genau bestimmt. Läßt man das Quecksilber dann durch gelinde Neigung der Röhre an eine andere Stelle fließen, so muß die Länge der Säule bei genauem Kaliber völlig gleich bleiben, so oft man auch ihre Lage ändert. Solche Röhren, welche diese Probe nicht aushalten, werden sogleich verworfen und sind zur Darstellung der Thermometer nicht tauglich. Hat man sich passende Röhren verschafft, so zerschneidet man sie in Stücke, welche der Länge der Instrumente entsprechen, schmilzt das eine Ende derselben vor der Glasbläserlampe zu und erweitert sie dort zu einer Höhlung, der man entweder eine kugelförmige oder cylindrische Gestalt giebt. Kurz vor dem Erkalten taucht man das offene Ende der Röhre in chemisch reines, ausgekochtes Quecksilber. Durch die fernere Contraction der Luft wird ein Theil des Metalls in die Kugel gelangen. Dieses wird dann über einer Weingeistlampe allmälig ins Sieden gebracht und dabei die ganze Länge des Rohres erwärmt. Sobald man bemerkt, daß aus der Oeffnung Quecksilberdämpfe hervordringen, taucht man das offene Ende wieder in das Metall und läßt die Röhre erkalten. Die Luft ist dann gewöhnlich ganz verdrängt, manchmal ist aber noch ein kleiner Ueberrest davon zurückgeblieben, der sich in Form eines Bläschens in der Kugel zeigt. Um auch diesen zu verdrängen, muß nochmals erhitzt werden, bis die Kugel nach dem Erkalten, während das offene Ende in Quecksilber getaucht bleibt, vollkommen von Metall erfüllt ist. Das Instrument kann in diesem Zustande keine Temperaturangaben machen, da die Kugel und Röhre ganz voll von Metall sind. Man muß daher einen Theil desselben austreiben. Dies geschieht, indem man bis zu dem höchsten Temperaturgrade, welchen das Thermometer umfassen soll, oder etwas darüber erwärmt und dann die Oeffnung rasch mittelst einer Löthrohrflamme verschließt.

Die äußere Form des Thermometers ist somit vollendet. Es bedarf nur noch der Zurichtung, um die Ausdehnung des Metalls bei gewissen Temperaturen daran beobachten zu können. Zu dem Zwecke taucht man die Kugel zuerst in ein Gefäß, welches schmelzendes Eis enthält, so weit ein, daß dasselbe den Quecksilberfaden vollständig umgiebt, läßt sie einige Zeit darin verweilen und notirt den Stand, welchen das Quecksilber bei dieser Temperatur einnimmt, durch einen Diamantstrich auf der Röhre. Dies geschieht aber bei feinen Instrumenten erst nachdem die gefüllte Röhre einige Monate lang gelegen hat, da man beobachtet hat, daß erst nach dieser Zeit ein constanter Nullpunkt eintritt. Von dort bringt man es in Wasser, welches in einem Metallgefäße zum Sieden erhitzt wird, und notirt den Stand des Quecksilbers bei dieser Temperatur ebenfalls auf dem Instrumente. Dabei ist jedoch der Barometerstand zu berücksichtigen, die Bestimmungen können daher nur an solchen Tagen gemacht werden, an denen der Normalstand von 760 Millimeter eintritt, indem der Luftdruck einen bedeutenden Einfluß auf den Siedpunkt hat. In solchen Höhen, wo ein so hoher Stand nicht eintritt, muß dieses berücksichtigt und dafür eine Correctur angebracht werden, wie weiter unten, wenn vom Siedpunkt gehandelt wird, gezeigt werden soll.

Die Thermometer, welche unter den Namen Fahrenheit, Celsius und Reaumur bekannt sind, unterscheiden sich nur dadurch von einander, daß der Abstand der beiden obigen Punkte in ungleich große Räume getheilt ist. Celsius und Reaumur nennen die Temperatur, bei welcher Eis schmilzt, 0; Fahrenheit dagegen 32. Der Nullpunkt des Fahrenheit'schen Thermometers liegt bei der Temperatur, welche durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz erzeugt wird. Die Scala desselben zeigt 212°, die Differenz zwischen schmelzendem Eis und siedendem Wasser beträgt 180°. Das Celsius'sche Thermometer ist vom Null- bis zum Siedpunkt in 100°, das Reaumur'sche in 80° getheilt. Eis schmilzt daher bei 32° F., 0° C. und

0° R., Wasser siedet bei 212° F., 100° C. und 80° R. Die Grade unter dem Nullpunkte werden durch das Zeichen (—) minus ausgedrückt. Daher bezeichnet — 15 funfzehn Grade der Scala unter dem Nullpunkte.

Das Fahrenheit'sche Thermometer wird fast nur noch in England und Amerika gebraucht. Das Reaumur'sche ist auf dem Continent weit verbreitet. Des Celsius'schen oder des hunderttheiligen bedient man sich überall bei allen wissenschaftlichen Angaben; es ist auch dasjenige, nach welchem alle Temperaturbezeichnungen in diesem Werke gemacht sind.

Die Grade der verschiedenen Thermometer lassen sich durch einfache Rechnung leicht mit einander vergleichen. Dieselbe Entfernung ist im Fahrenheit'schen Thermometer in 180, im Reaumur'schen in 80, im Celsius'schen Instrumente in 100 Grade getheilt. Wenn man diese Zahlen durch 20 dividirt, so wird man finden, daß sie im Verhältniß von 9 : 4 : 5 zu einander stehen, oder in anderen Worten, 9 Grad der Fahrenheit'schen Scala entsprechen 4 Grad der Reaumur'schen oder 5 Grad der Celsius'schen. Indem wir die verschiedenen Namen durch die Anfangsbuchstaben bezeichnen, wird sich folgendes Verhältniß herausstellen:

$$1^\circ \text{F.} : 1^\circ \text{R.} : 1^\circ \text{C.} = {}^1/_9 : {}^1/_4 : {}^1/_5.$$

Die Temperatur wird nach der Anzahl der Grade, welche auf gleichen Längentheilen der Röhre enthalten sind, bestimmt. Der Nullpunkt der Fahrenheit'schen Scala ist aber 32° unter dem Gefrierpunkt. Daher müssen von diesen Angaben stets 32° abgezogen werden, ehe man sie nach obiger Gleichung berechnet. Man hat daher:

$$\text{F}^\circ\ (-\ 32) : \text{C}^\circ : \text{R}^\circ = 9 : 5 : 4.$$

Nach folgenden Formeln läßt sich die Reduction der Temperaturangaben auf die verschiedenen Thermometerscalen leicht vornehmen:

$$t^\circ C = {}^4/_5\, t^\circ R = ({}^9/_5 t + 32)^\circ F.$$
$$t^\circ R = {}^5/_4\, t^\circ C = ({}^9/_4 t + 32)^\circ F.$$
$$t^\circ F = {}^5/_9\,(t - 32)^\circ C = {}^4/_9\,(t - 32)^\circ R.$$

Darnach berechnet sich folgende Tabelle:

F.	R.	C.	R.	C.	F.	C.	R.	F.
0	$-14^2/_9$	$-17^7/_9$	0	0	32	0	0	32
10	$-\ 9^7/_9$	$-12^2/_9$	10	$12^1/_2$	$54^1/_2$	10	8	50
20	$-\ 5^1/_3$	$-\ 6^2/_3$	20	25	77	20	16	68
30	$-\ 0^8/_9$	$-\ 1^1/_9$	30	$37^1/_2$	$99^1/_2$	30	24	86
40	$+\ 3^5/_9$	$+\ 4^4/_9$	40	50	122	40	32	104
50	8	10	50	$62^1/_2$	$144^1/_2$	50	40	122
60	$12^4/_9$	$15^5/_9$	60	75	167	60	48	140
70	$16^8/_9$	$21^1/_9$	70	$87^1/_2$	$189^1/_2$	70	56	158
80	$21^1/_3$	$26^2/_3$	80	100	212	80	64	176
90	$25^7/_9$	$32^2/_9$				90	72	194
100	$30^2/_9$	$37^7/_9$				100	80	212
110	$34^2/_3$	$43^1/_3$						
120	$39^1/_9$	$48^8/_9$						
130	$43^5/_9$	$54^4/_9$						
140	48	60						
150	$52^4/_9$	$65^5/_9$						
160	$56^8/_9$	$71^1/_9$						
170	$61^1/_3$	$76^2/_3$						
180	$65^7/_9$	$82^2/_9$						
190	$70^2/_9$	$87^7/_9$						
200	$74^2/_3$	$93^1/_3$						
210	$79^1/_9$	$98^8/_9$						
212		100						

Bei Temperaturen, welche niedriger als — 40° C. oder höher als 300° C. sind, kann man die Quecksilberthermometer nicht mehr anwenden, denn das Quecksilber gefriert bei der ersteren Temperatur und verwandelt sich bei der letzteren schon theilweise in Dämpfe, dehnt sich überall auch in höheren Graden ungleichmäßig aus, zwischen 0 und 100° gleichmäßig um 1 Th. in 55,08 Th., zwischen 100 und 200° um 1 Th. in 54,61 Th., zwischen 200 und 300° C. um 1 Th. in 54,01 Th., d. h. 55,08 Gew.-Th. Quecksilber von 100° nehmen denselben Raum ein, wie 56,08 Th. von 0°; 54,61 Gew.-Th. von 240° haben ein so großes Volum, wie 55,61 Th. von 100° C. ꝛc. Da sich von allen Körpern Luft und überhaupt permanente Gase völlig gleichmäßig ausdehnen, so giebt das später zu erwähnende Luftthermometer genauere Resultate, als das Quecksilberthermometer, zumal man bei letzterem nicht die absolute Ausdehnung des Quecksilbers messen kann, weil sich das Glas ebenfalls, aber verschieden, ausdehnt. Nachstehende Zusammensetzung zeigt die Ausdehnung des Glases und die dadurch veranlaßte Abweichung der Angaben nach dem Luft- und Quecksilberthermometer:

Temperaturangabe des Luftthermometers.	Mittlere Ausdehnung des Glases für jeden Grad der Scala.	Temperaturangabe des Quecksilberthermometers.
Von 0—100°	$^1/_{38700}$	100°
„ 100—200°	$^1/_{36300}$	213,2°
„ 200—300°	$^1/_{32900}$	352,9°

Tabellen zur Reduction der Angaben des Quecksilberthermometers auf die eines Luftthermometers finden sich in Dingler's Polyt. Journ. Bd. 79, S. 408, sowie solche zur Reduction des später erwähnten Weingeistthermometers auf das Quecksilberthermometer in Ziurek's technologischen Tabellen 1863, S. 387.

Um sehr niedrige Wärmegrade zu messen, bedient man sich der Thermometer, welche mit absolutem Alkohol gefüllt sind; sehr hohe Temperaturen bestimmt man durch die Ausdehnung fester Körper und nennt die dazu gebrauchten Instrumente Pyrometer. Den gebräuchlichsten Pyrometern pflegen folgende Principe zum Grunde zu liegen: die Veränderung des Volums eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers, die Schmelzbarkeit von Metallen und Metalllegirungen von bekanntem Schmelzpunkte, die Thermoelektricität, die specifische Wärme und andere. Am genauesten sind noch das Luft- und das thermoelektrische Pyrometer, sie werden in der Technik aber seltener angewendet, weil sie mit Ausführung physikalischer Beobachtungen vertraute Personen verlangen. Man begnügt sich in der Praxis meist mit auf der Veränderung des Volums fester Körper und der Schmelzbarkeit von Legirungen basirenden Pyrometern, von denen die hauptsächlichsten im Nachstehenden betreffenden Ortes angeführt werden sollen. Auch verlängert man bei Quecksilberthermometern die Scala noch über 100° C. hinaus und nennt ein solches Instrument Quecksilberpyrometer.

Wünscht man Thermometer darzustellen, welche sehr geringe Temperaturdifferenzen angeben sollen, so erreicht man dieses dadurch, daß man die Kugel im Verhältniß zum Durchmesser der Röhrenöffnung sehr groß macht und daher die Ausdehnung einer bedeutenden Menge Quecksilber beobachtet. Man muß dabei nur die Vor-

sicht gebrauchen, daß man das Thermometer so lange der Wärme aussetzt, bis diese sich auch wirklich der ganzen Menge des Quecksilbers mittheilt. Denn sonst kann der Fall eintreten, daß das Quecksilber im ersten Augenblicke statt zu steigen, in dem Rohre sinkt. Dieses rührt daher, daß das Glas in dem Augenblicke, wo es die Wärme empfängt, sich ausdehnt, ehe das Quecksilber dieselbe Temperatur der Glaswände angenommen hat. Das Gefäß wird also erweitert und das Quecksilber nimmt scheinbar ein geringeres Volum ein wie vorher.

Ausdehnung fester Körper. Dieselbe hängt wesentlich von ihrer Dichte ab; gleiche Mengen Wärme werden daher jeden einfachen Körper, jede verschiedene Verbindung ungleich afficiren; im Allgemeinen kann man annehmen, daß die Metalle die bedeutendste Ausdehnung erreichen können.

Die folgende Tabelle zeigt die Ausdehnung einiger festen Körper zwischen 0 und 100° an. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Ausdehnung im Volum nahezu dreimal so groß als in der Länge ist. Kennt man daher die Ausdehnung der Länge, so braucht man sie nur mit 3 zu multipliciren, um die Volumvergrößerung zu erfahren. Wir haben schon oben bemerkt, daß dies Verhältniß der Ausdehnung mit der Steigerung der Temperatur zunimmt; sie ist daher zwischen 200 und 300° nicht dieselbe wie zwischen 0 und 100°. Dieses tritt namentlich bei den Metallen ein.

	Expansion		Name des Beobachters.
	in der Länge.	im Volum.	
Zink (gegossen)	1 Th. in 323 Th.	—	
Zink (gewalzt)	1 „ „ 340 „	1 Th. in 113 Th.	Smeaton.
Blei	1 „ „ 351 „	1 „ „ 117 „	
Zinn	1 „ „ 516 „	1 „ „ 172 „	Lavoisier und Laplace.
Silber	1 „ „ 524 „	1 „ „ 175 „	Lavoisier und Laplace.
Messing	1 „ „ 536 „	1 „ „ 179 „	Lavoisier und Laplace.
Kupfer	1 „ „ 582 „	1 „ „ 194 „	Lavoisier und Laplace.
Gold	1 „ „ 682 „	1 „ „ 227 „	Lavoisier und Laplace.
Wismuth	1 „ „ 712 „	1 „ „ 239 „	Smeaton.
Eisen	1 „ „ 846 „	1 „ „ 282 „	Dulong und Petit.
Antimon	1 „ „ 923 „	1 „ „ 307 „	Smeaton.
Weicher Stahl	1 „ „ 926 „	1 „ „ 309 „	Lavoisier und Laplace.
Palladium	1 „ „ 1000 „	1 „ „ 333 „	Wollaston.
Platin	1 „ „ 1131 „	1 „ „ 377 „	Dulong und Petit.
Bleifreies Glas	1 „ „ 1148 „	1 „ „ 382 „	Dulong und Petit.
Flintglas	1 „ „ 1248 „	1 „ „ 416 „	Lavoisier und Laplace.

Das Verhältniß der Ausdehnung nimmt mit Steigerung der Wärme zu, weil dieselbe zwischen 0 bis 100°, wie eben bemerkt, nicht dieselbe ist wie zwischen 200 und 300° C., was sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	0 bis 100°	0 bis 200° C.
Platin	0,00088420	0,00275482
Glas	0,00086133	0,00303252
Eisen	0,00118210	0,00440528
Kupfer	0,00171820	0,00564972

In der Nähe des Schmelzpunktes fester Körper nimmt die Ausdehnung merklich zu, namentlich, wenn dieselben vor dem Flüssigwerden verschiedene Zwischenstufen des Aggregatzustandes, der Weichheit und Zähflüssigkeit durchlaufen (Wachs, Schwefel, Stearinsäure 2c.). Während amorphe und im regulären System krystallisirende Körper sich beim Erwärmen nach allen Richtungen hin in gleichem Verhältniß ausdehnen, so dehnen sich die Krystalle der übrigen Systeme in verschiedenen Richtungen gegen die Achsen ungleich aus.

In neuerer Zeit sind namentlich von Kopp sehr interessante Beobachtungen über die Ausdehnung fester Körper gemacht. Er ermittelte dabei die Ausdehnungscoefficienten für niedrige Temperaturen, diese variirten in den meisten Experimenten von 10 bis 50°, in einigen gingen sie bis 99°. Er verfuhr dabei auf die Weise, daß er die Körper in einem Glase wog, dann mit Wasser oder Quecksilber füllte, durch Auskochen alle Luft entfernte und dann bestimmte, wie viel weniger Wasser oder Quecksilber das Glas enthielt, nachdem es zwischen beiden Temperaturen hinreichend lange Zeit erhalten wurde. Für die Expansion des Glases, Wassers, Quecksilbers u. s. w. wurden entsprechende Correcturen angebracht, die wir hier aber, als zu weit führend, nicht beschreiben und verweisen den Leser daher auf die Originalarbeit*).

Die in dieser Untersuchung gefundenen Ausdehnungscoefficienten sind in Folgendem zusammengestellt:

Substanz.	Cubische Ausdehnung für 1°.	Bestimmt mittelst
Kupfer	0,000051	Wasser
Blei	0,000089	„
Zinn	0,000069	„
Eisen	0,000037	Quecksilber
Zink	0,000089	Wasser
Cadmium	0,000094	„
Wismuth	0,000040	„
Antimon	0,000033	„
Schwefel	0,000183	„
Bleiglanz PbS	0,000068	„
Zinkblende ZnS	0,000036	„
Eisenkies FeS_2	0,000034	„
Rutil TiO_2	0,000032	„
Zinnstein ZnO_2	0,000016	„
Eisenglanz Fe_2O_3	0,000040	„
Magneteisen Fe_3O_4	0,000029	„

*) Ann. Chem. u. Pharm. 81, 1.

Substanz.	Cubische Ausdehnung für 1°.	Bestimmt mittelst
Flußspath $CaFl$	0,000062	Wasser
Arragonit $CaO . CO_2$	0,000065	"
Kalkspath $CaO . CO_2$	0,000018	"
Bitterspath $MgO . CO_2 + CaO . CO_2$	0,000035	"
Eisenspath $Fe(Mg.Mn)O . CO_2$	0,000035	"
Schwerspath $BaO . SO_3$	0,000058	"
Cölestin $SrO . SO_3$	0,000061	"
Quarz SiO_3	0,000042	"
	0,000039	Quecksilber
Orthoklas $KO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3SiO_3$	0,000026	Wasser
	0,000017	Quecksilber
Glas, weiches Natronglas	0,000026	Wasser
" , desgl., andere Sorte	0,000024	Quecksilber
" , schwer schmelzbares Kaliglas	0,000021	"

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die chemische Zusammensetzung keinen Einfluß auf die Ausdehnung fester Körper hat; dieses ist am ersichtlichsten beim Kalkspath und Arragonit. Einzelne isomorphe Substanzen — Bitterspath und Eisenspath, Schwerspath und Cölestin — zeigen gleiche Ausdehnung, andere — Kalkspath und Bitterspath oder Eisenspath, Rutil und Zinnstein — dagegen nicht.

Die meisten Körper nehmen nach dem Erkalten dasselbe Volum wieder ein, welches sie vor der Erwärmung hatten; manche werden aber durch jede Erwärmung um ein Geringes vergrößert und können nicht wieder in ihren früheren Zustand zurückkehren, sobald sie einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind. Das letztere tritt namentlich beim Blei und Zink ein, deren kleinste Theilchen, indem sie über einander gleiten, eine so große Friction zu überwinden zu haben scheinen, daß sie nicht wieder völlig in ihre ursprüngliche Lagerung zurückkehren können. Man macht von diesem Verhalten beim Roheisen Anwendung, um Gegenstände, z. B. Kanonenkugeln, welche beim Gusse etwas zu klein ausgefallen, durch wiederholtes Ausglühen auf das erforderliche Volum zu bringen.

Die Expansion und Contraction der Körper, welche durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur veranlaßt wird, geschieht mit einem Aufwand von außerordentlich großer mechanischer Kraft, so daß dadurch die gewaltigsten äußeren Widerstände überwunden werden können. Nach Versuchen von Barlow wird ein Eisenstab durch eine Temperaturerhöhung von 10° um 0,0001 seiner Länge ausgedehnt. Um dasselbe durch mechanische Kraft zu erreichen, würde man ein Gewicht von 20 Ctnr. daran aufhängen oder eine entsprechende Kraft anwenden müssen. Dieses Verhalten muß bei vielen technischen Unternehmungen berücksichtigt werden, namentlich in der Baukunst bei Verwendung von eisernen Pfeilern, bei Metalldächern u. s. w. Es kommt vor, daß zur heißen Jahreszeit hergestellte, aus einzelnen Zinkplatten zusammengelöthete Bedachungen im Winter wegen Zusammenziehens des keinen Spielraum habenden aufgenagelten Zinkbleches reißen.

Der Gang der Uhr wird durch die Länge des Pendels bedingt; besteht dieses aus einem einfachen Metall, so [illegible] bald rascher, bald langsamer gehen, [illegible]endel durch zu- oder abnehmende Wärme verlängert oder verkürzt wird. Für alle besseren Uhren wendet man daher verschiedene Metalle an, wobei das eine die Ausdehnung des anderen compensirt — Compensationspendel —. Man hat gefunden, daß ein 10 Zoll langer Stab von Schmiedeeisen sich während der mittleren Temperaturänderung des Jahres um 0,02 Zoll ausdehnt. Wären seine beiden Enden fest an anderen Gegenständen befestigt, so würde diese Ausdehnung eine Kraft ausüben, die der Wirkung von 200 Ctnr. auf jeden Quadratzoll gleichkommt. Ersetzt man daher, wie es namentlich in England häufig geschieht, in Gebäuden hölzerne Balken durch eiserne Pfeiler, so muß man eine solche Construction anwenden, daß diese Raum für die Ausdehnung behalten, da sonst leicht die schädlichsten Folgen eintreten können. Das Eisen ist jedenfalls das nützlichste Baumaterial; bei seiner Anwendung muß man aber stets die nöthigen Berechnungen machen, um die Stabilität nicht zu gefährden. Die großartigsten derartigen Bauwerke sind wohl der weltberühmte Krystallpalast und die Victoriabrücke, welche die Insel Anglesea mit England verbindet. Selbst Thürme sind in neuester Zeit aus Eisen construirt, der der Kathedrale zu Rouen und der Sainte Chapelle zu Paris.

Eine sehr interessante Anwendung von der Ausdehnung des Eisens wurde von Molard in Paris gemacht. Die Mauern des Musée des Arts et Manufactures bekamen eine starke Neigung nach außen und drohten zusammenzustürzen. Um sie wieder in ihre richtige Lage zu bringen, zog er eiserne Stangen durch das Gebäude und verband diese außerhalb durch starke Anker. Die Stangen wurden darauf im Innern erwärmt, sie dehnten sich aus, man konnte daher die Anker durch Schrauben mehr befestigen. Beim Erkalten kamen die Eisenstangen auf ihre ursprüngliche Länge zurück, sie zogen dabei aber die Mauern um ein Geringes mit sich fort. Nachdem dasselbe häufig wiederholt war, waren die Mauern wieder in die perpendiculare Stellung gebracht und das Gebäude gerettet.

Selbst im gewöhnlichen Leben benutzt man häufig die Ausdehnung der Metalle. Der Stellmacher ist nicht im Stande den eisernen Reifen in der Kälte um sein Rad zu legen, weil der innere Durchmesser des Reifens gerade dem äußeren des Rades entspricht. Dieses gelingt aber leicht, sobald der Reif bis zum schwachen Glühen erhitzt ist; nach dem Erkalten ist er dann so auf dem Rade befestigt, als ob er mit diesem aus einem Stücke gemacht wäre. Der Faßbinder erwärmt seine Reifen ebenfalls und treibt sie glühend so weit wie möglich auf das Faß, damit sie nach dem Erkalten die Stäbe fest zusammenhalten. Der Kesselschmied wendet glühende Niete an, einestheils um sie hämmern zu können, anderentheils damit sie nach dem Erkalten die Bleche um so fester vereinigen.

Das Zerspringen gläserner Gefäße wird durch eine ungleiche Ausdehnung bewirkt. Stellt man z. B. ein Glas mit starkem Boden auf eine heiße Ofenplatte, so werden die unteren Theile plötzlich erwärmt, sie dehnen sich aus, während die oberen noch kalt sind und daher nicht nachgeben können, wodurch ein Zerreißen

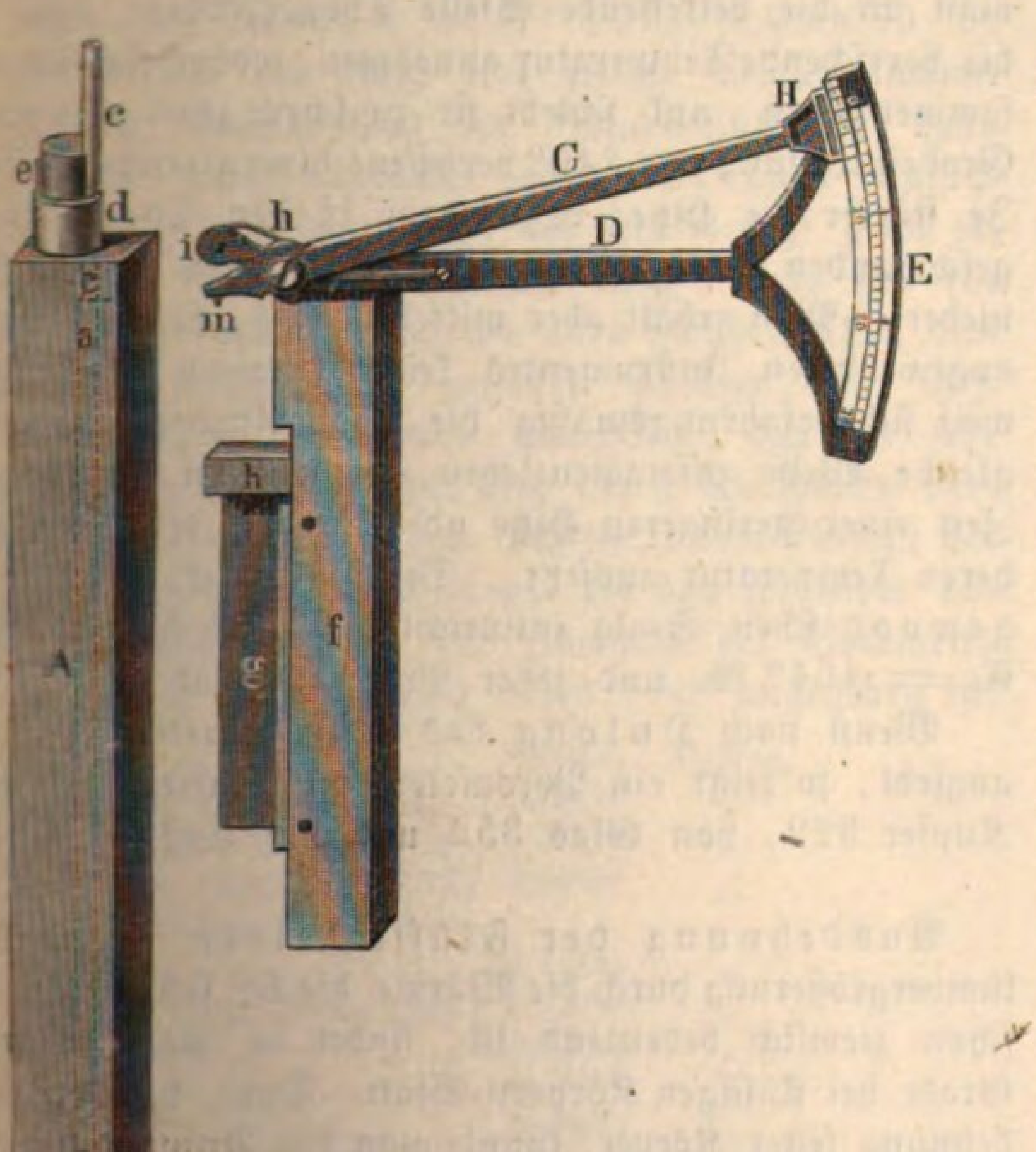
der Masse entsteht. Das Springen des Glases findet namentlich dann Statt, wenn die fertigen Gegenstände auf der Glashütte zu rasch abgekühlt sind; man vermeidet es zum großen Theil dadurch, daß man sie längere Zeit in schwach glühenden Oefen verweilen und erst ganz allmälig, nach Tagen, ganz erkalten läßt. Das Glas nimmt dadurch eine gewisse Zähigkeit an und widersteht plötzlichem Temperaturwechsel besser.

Wie bereits (S. 68) bemerkt, hat man auf die Veränderung des Volums der Metalle und anderer fester Körper (z. B. Thon) die Construction von Pyrometern basirt. Solche Instrumente sind aber eigentlich nur Pyroskope, welche nachweisen, ob in einem Ofen &c. ein und dieselbe Temperatur herrscht. Dieselben sind schwer zu graduiren und mit einem Normalinstrument zu vergleichen, um ihre Angaben in Graden der gewöhnlichen Thermometer auszudrücken. Sie leiden je nach ihrer Construction mehr oder weniger unter dem Einfluß der Temperatur beständige Aenderungen, durch welche die Scala zerstört und die Vergleichbarkeit der Angabe mit der anderer Scalen unmöglich wird. Auch dehnen sich die festen Körper, wie bereits bemerkt, in höheren Temperaturen nicht ganz gleichmäßig aus. Man kann dieses am leichtesten beobachten, wenn man einen Metallstab in einen Apparat legt, in welchem das eine Ende an einem festen Punkte ruht, das andere aber auf das kürzere Ende eines Winkelhebels wirken kann. Sobald sich der Stab ausdehnt, wird das kürzere Ende des Hebels aus seiner Lage gebracht werden, indem es sich um einen festen Punkt dreht. Das längere Ende wird diesen Winkel sichtlicher machen, und zwar um so mehr, je länger es ist. Die Bewegung des längeren Hebelarms läßt sich leicht auf einem getheilten Bogen ablesen und dadurch die Ausdehnung des Metalls bestimmen. Wäre die Ausdehnung ganz gleichförmig, so würde der Hebel zwischen 100 und 200 einen eben so großen Ausschlag geben wie zwischen 0 und 100, und zwischen 200 und 300 einen doppelt so großen Winkel beschreiben wie zwischen 0 und 100. Man könnte auf diese Weise jedes beliebige Metall als Thermometer benutzen, sobald man einmal den Ausdehnungscoefficienten desselben zwischen 0 und 100° bestimmt hätte. Wie verschieden aber dann die Angaben ausfallen würden, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Temperaturangabe des Luftthermometers.	Mittlere Ausdehnung des Eisens für jeden Grad (C).	Temperaturangabe des Eisenthermometers.	Mittlere Ausdehnung des Kupfers für jeden Grad.	Temperaturangabe des Kupferthermometers.	Mittlere Ausdehnung des Platins für jeden Grad.	Temperaturangabe des Platinthermometers.
100°	$^1/_{28200}$	100°	$^1/_{18955}$	100°	$^1/_{37700}$	100°
300°	$^1/_{22600}$	372,5°	$^1/_{17700}$	312,8°	$^1/_{36400}$	329,4°

Im Nachstehenden soll die Einrichtung der gebräuchlichsten Pyrometer angegeben werden. Daniell's Pyrometer (Fig. 827) besteht aus einem viereckigen

Fig. 827.



Theile aus scharf gebrannter Graphitmasse A. Dieser ist bis nahe zum unteren Theile cylindrisch durchbohrt und enthält eine Platinstange a, die so dick ist, daß sie mit einiger Reibung in die Oeffnung paßt. Auf dem oberen Ende der Platinstange ruht der Porzellanstab c, der durch einen Platinstreifen d und einen Keil e so fest gehalten wird, daß er nur bei ziemlich bedeutendem Drucke verschoben werden kann. Will man eine Temperaturbestimmung mit diesem Instrumente ausführen, so bringt man zuerst den Platinstab in die Oeffnung, preßt ihn bis auf den Boden, setzt den Porzellanstab fest darauf und legt es an das Lineal f. Der Theil h des letzteren ist so gearbeitet, daß er sich genau an den bei d etwas zurückspringenden Hals des Pyrometers anlegt; das Ende des Porzellanstabes c berührt dann die Zunge m des Hebels C. Dieser ist um den Punkt h' drehbar auf dem rechtwinklig gegen das Lineal stehenden Arm D befestigt. An dem Ende von D ist ein in Minuten und Secunden getheilter Kreisbogen E angebracht. Am Ende von C ist ein dieser Theilung entsprechender Nonius H befindlich. Indem der Porzellanstab c mit der Schneide m in Berührung kommt, wird der Hebel aus seiner ursprünglichen Lage gebracht und wird den Winkel, in dem er dann zu dem Arme D steht, auf dem Kreisbogen E angeben. Dieser wird notirt. Man bringt darauf den Theil a in den Ofen, dessen Temperatur man ermitteln will. Der ganze Apparat wird dadurch ausgedehnt, das Platin aber mehr als die übrigen Theile; der Porzellanstab wird daher um eine der Differenz entsprechende Weite vorwärts geschoben und verbleibt nach dem Erkalten in dieser Lage, weil er durch den Platinstreifen d festgehalten wird. Der Winkel, welcher dann durch den Zeiger C angegeben wird, muß daher um so viel größer sein, je höher die Temperatur war, der man das Pyrometer aussetzte. Man erfährt dann die Temperatur,

indem die Angaben des Pyrometers durch ein Luftthermometer ein für alle Mal bestimmt werden.

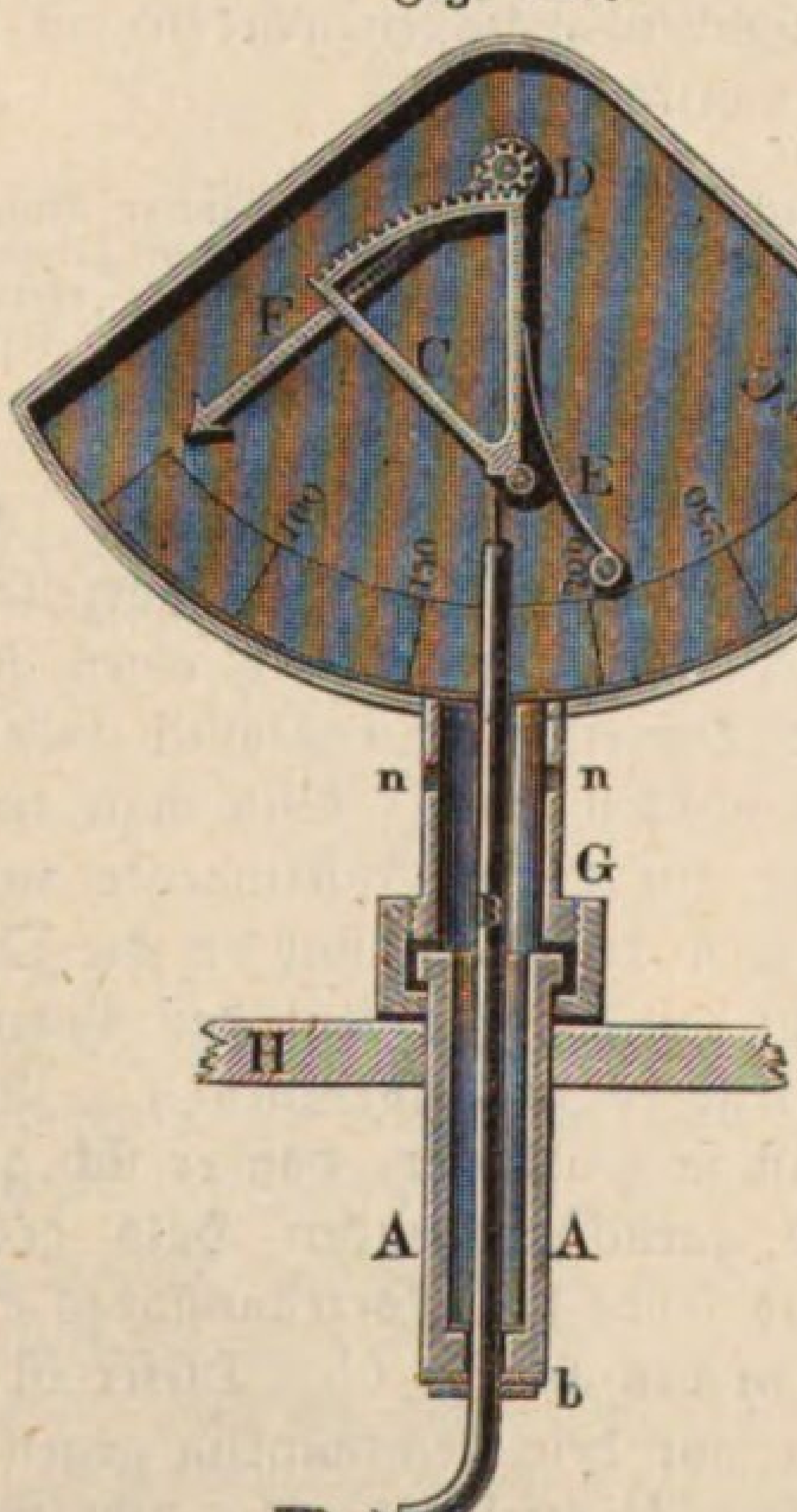
Der Stab *a* braucht indessen nicht aus Platin zu bestehen, man kann jedes andere Metall dazu anwenden. Um die Ausdehnung desselben dann auf bestimmte Temperaturen beziehen zu können, braucht man es nur mit dem Luftthermometer zu vergleichen.

Daniell wandte das Pyrometer auch an, um die Ausdehnung der Metalle und anderer festen Körper zu bestimmen, und erhielt folgende Resultate:

1000000 Th. bei $16^2/_3{}^0$	sind bei 100^0	bei 350^0	Beim Schmelzpunkt.
Graphitmasse	1,000,244	1,000,703	
Steingut, Wedgwood	1,000,735	1,002,995	
Platin	1,000,535	1,002,995	1,009,926 höchste zu erreichende Temperatur.
Gußeisen	1,000,984	1,004,483	1,018,378 Schmelzpunkt.
Schmiedeeisen	1,000,893	1,003,943	1,016,389
Gold	1,001,025	1,004,238	—
Kupfer	1,001,430	1,006,347	1,024,376
Silber	1,001,626	1,006,886	1,020,640
Zink	1,002,480	1,008,527	1,012,621
Blei	1,002,323	—	1,000,972
Zinn	1,001,472	—	1,003,798

Ein einfaches Pyrometer von Bussius (Fig. 828) zum Messen des heißen Windes, der Temperatur in den Leuchtgasröhren ꝛc. besteht aus einem in den Düsenständer ꝛc. eingehängten feuerfesten Thoncylinder *A*

Fig. 828.



von 4 Zoll Tiefe und $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, durch dessen Boden eine gegen das Durchrutschen durch eine Schraubenmutter *b* geschützte, 12 bis 15 Zoll lange, unten gebogene und der Windrichtung mit dem gebogenen Ende entgegengestellte Metallröhre *B* geht. Diese in eine Spitze endigende Röhre *B* setzt einen Zahnbogen *C*, der unten nahe seinem Mittelpunkte einen kleinen Ansatz hat, bei Ausdehnung der Röhre in Bewegung, dieser wieder ein kleines Zahnrad *D*, auf dessen Welle ein Zeiger *F* befindlich. Das umschließende Gehäuse *G* ist bei *nn* durchbrochen, damit die Luft im Innern desselben sich nicht zu sehr durch die Wärmeausstrahlung des Thoncylinders *A* und der unteren Röhre *B* erhitzt und so auf Unrichtigkeit des Zeigers wirkt. [illegible] *G* und *A* legt man einen Ring von Filz, [illegible] wo das Instrument mit dem Düsenständer [illegible]ung kommt, der die Erhitzung des Ge[illegible]hindert. Die Feder *E* drückt *C* in die entsprechende Lage zurück. Zwar nicht so genau, wie ein Quecksilberpyrometer (S. 73), ist dasselbe doch bequemer und leichter anzuwenden und ist empfindlicher, als diejenigen Pyrometer, bei welchen die Ausdehnungsdifferenz zweier aus verschiedenen Metallen bestehender, spiralförmig aufgewundener Streifen gemessen wird, deren äußeres Ende am Gehäuse befestigt ist und das innere einen verticalen Stift mit horizontalem Zeiger hat, welcher bei einer Veränderung der Spirale auf einer Gradeintheilung die Temperatur zeigt. Bei zwei Metallen ist die Differenz der Ausdehnung nie so groß, als zwischen Thon und Metall.

Zuweilen findet man in technischen Schriften noch Temperaturangaben nach Wedgewood's Thonpyrometer, dessen Einrichtung auf dem verschiedenen Grade des Zusammenziehens des Thones in der Hitze beruht. Zum Messen der Temperatur in einem Ofen ꝛc. bringt man an die betreffende Stelle Thoncylinder, läßt sie die herrschende Temperatur annehmen, wobei sie sich zusammenziehen, und schiebt sie zwischen zwei mit einer Gradeinrichtung von 240^0 versehene divergirende Leisten. Je stärker die Hitze, desto mehr ist der Thoncylinder geschwunden, desto tiefer rutscht er zwischen den Leisten nieder. Man erhält aber mittelst dieses, früher häufig angewendeten Instrumentes keine genauen Resultate, weil sich erfahrungsmäßig die Thoncylinder auf ganz gleiche Weise zusammenziehen, wenn man sie längere Zeit einer geringeren Hitze oder kürzere Zeit einer höheren Temperatur aussetzt. Der Nullpunkt der Wedgewood'schen Scala entspricht $1077{,}5^0$ F. $= 580^0$ C. $= 464^0$ R. und jeder Pyrometergrad $73^1/_3{}^0$ C.

Wenn nach Dulong das Luftpyrometer 300^0 C. angiebt, so zeigt ein Pyrometer von Platin 312, von Kupfer 329, von Glas 352 und von Eisen 373^0 C.

Ausdehnung der Flüssigkeiten. Die Volumvergrößerung durch die Wärme, die bei festen Körpern schon ziemlich bedeutend ist, findet in noch höherem Grade bei flüssigen Körpern Statt. Dort, bei der Ausdehnung fester Körper, konnte man bei Anwendung des Daniell'schen oder eines sonstigen Pyrometers in den meisten Fällen durch eine einzige Beobachtung sofort den absoluten Werth derselben erfahren, während man hier genöthigt ist, wegen der wirklichen und der scheinbaren Ausdehnung deren zwei zu messen.

Unter ersterer versteht man die durch Vergrößerung des Volums beim Erwärmen entstandene und z. B. beim Quecksilber dadurch ermittelte Ausdehnung, daß man die Höhen der auf verschiedene Temperaturen gebrachten Quecksilbersäulen mißt, welche sämmtlich einer unveränderlich auf 0° C. stehenden Quecksilbersäule das Gegengewicht halten. Scheinbar nennt man die Vergrößerung, welche Flüssigkeiten in Gefäßen erleiden, die sich selbst aber verschieden beim Erwärmen ausdehnen. Die scheinbare Ausdehnung in Gefäßen ist kleiner, als die wirkliche; man muß deshalb, um letztere zu erhalten, zu der in Gefäßen beobachteten scheinbaren Volumzunahme noch diejenige hinzurechnen, um welche sich das zum Versuche benutzte Gefäß während des Erwärmens ausgedehnt hat. Man hat also ähnliche Correcturen wie bei den Kopp'schen Versuchen anzubringen. Der innere Raum eines Gefäßes vergrößert sich beim Erwärmen in demselben Maße, als wenn er ganz aus starrer Masse bestände. Ist z. B. die cubische Ausdehnung des Glases um 1° C. = 0,000025, so vergrößert sich auch ein daraus gefertigtes Hohlgefäß beim Erwärmen um 1° auf das 0,000025-fache, beim Erwärmen um t° auf das t . 0,000025-fache, so daß also ein bei niedrigerer Temperatur gemessenes Volum des Glasgefäßes V beim Erwärmen auf t° ein Volum von $V + V . t . 0,000025 . t = V (1 + 0,000025 . t)$ annimmt. Hat man z. B. eine in Grade eingetheilte Glasröhre, und nimmt man den zwischen zwei Theilstrichen bei 0° C. enthaltenen Raum als Volumeinheit an, so ergiebt die Ablesung einer bei t° stehenden Flüssigkeit nicht das wirkliche Volum, zeigt also nicht an, wie viel Volumeinheiten dieser erfüllte Raum beträgt, sondern man erhält nur das scheinbare Volum V^0, welches sich aber in das wahre V übertragen läßt nach der Formel $V = V^0 (1 + 0,000025 . t)$.

Die Größe der durch eine gleiche Wärmezunahme erfolgenden Ausdehnung der Volumeinheit ist, kann man wohl ganz allgemein sagen, bei allen Flüssigkeiten eine verschiedene, und nur sehr wenige giebt es, welche eine Ausnahme hiervon machen und sich für gleiche Temperaturzunahme um einen gleichen Theil vergrößern (Quecksilber in gewissen Grenzen, S. 65). Im Allgemeinen kann man annehmen, daß die sehr flüchtigen Flüssigkeiten oder die, deren Siedpunkte verhältnißmäßig niedrig liegen, sich unter dem Einfluß der Wärme am meisten ausdehnen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in der der Zuwachs der Volumeinheit nach dem Erhitzen von 0 bis 100° angegeben ist.

Wasser	0,0466	Dalton.
Gesättigte Kochsalzlösung .	0,0500	"
Concentrirte Schwefelsäure	0,0600	"
Salzsäure, spec. Gew. 1,137	0,0600	"
Salpetersäure, spec. Gew. 1,140	0,1100	"
Alkohol, spec. Gew. 0,817	0,1100	"
Terpentinöl	0,0700	"
Fette Oele	0,0800	"
Quecksilber	0,0200	"
"	0,01887	Cavendish.
"	0,01848	Lavoisier u. Laplace.
"	0,01818	Hallström.
"	0,01801	Shuckburg.
"	0,01800	Dulong u. Petit.
"	0,01786	Deluc.
"	0,01665	Roy.

Es würde sehr interessant sein und zugleich von großem Nutzen werden können, wenn es gelänge, das Gesetz aufzufinden, welches diese große Unregelmäßigkeit in dem Verhältniß der Ausdehnung der Flüssigkeiten unter einander aufklärte und so die Möglichkeit an die Hand gäbe, in dieser Beziehung einen gewissen Zusammenhang unter den Eigenschaften der flüssigen Körper zu entdecken.

Es ist am wahrscheinlichsten, den Grund der verschiedenen Ausdehnung in der verschieden großen Cohäsion der Flüssigkeitsatome zu suchen, deren Größe aber wieder ihrerseits von vielen Umständen abhängen kann, denn nach Allem, was bis jetzt an Resultaten vieler zu diesem Zweck gemachter Versuche vorliegt, läßt sich wenigstens so viel ersehen, daß die Ausdehnung nicht von den Umständen abhängt, welche man bis jetzt als dieselbe bedingend hat ansehen wollen. Die eine Reihe von Beobachtungen, welche einen günstigen Erfolg versprach, wird von einer anderen geradezu widerlegt. So, um nur einige Belege hier anzuführen, ergiebt sich aus Kopp's neuesten Versuchen, daß alle isomeren Aether der Säurenreihe $Cn Hn O_4$, welche gleiche Zusammensetzung, gleiches specifisches Gewicht, gleiches specifisches Volum und gleichen Siedpunkt haben, sich regelmäßig von 10 zu 10° ausdehnen. Sollten also die hier angeführten Eigenschaften die gleichmäßige Ausdehnung gemeinschaftlich bedingen, so müßten andere Körper, die dieselben nicht in so übereinstimmendem Maße aufzuweisen haben, sich auch verschieden stark ausdehnen, und dennoch giebt es eine große Reihe von Verbindungen, welche trotz verschiedener Zusammensetzung, verschiedenem specifischen Gewicht und verschiedenem Siedpunkt sich gleichmäßig ausdehnen, wie man bei dem Phenol, Benzoylalkohol, dem Salicylsäure-Methyläther, dem Cuminol, dem Zimmtsäure-Aethyläther, dem benzoesauren Amyläther und mehreren anderen flüssigen Körpern in der weiter unten folgenden, nach Kopp's Versuchen zusammengestellten Tabelle ersehen kann.

Die Annahme, daß die Größe des specifischen Volums der Körper ihre Ausdehnung bedinge, findet sich durch widersprechende Erfahrungen beseitigt, indem einmal Körper mit gleichem Atomvolum sich gleichmäßig ausdehnen, dann aber auch Körper mit verschiedenem Atomvolum unter sonst gleichen Verhältnissen sich doch gleichmäßig ausdehnen.

Doch nicht allein von dieser Seite betrachtet, zeigt sich die große Unregelmäßigkeit, welche in dieser Beziehung bei den Flüssigkeiten herrscht und so sehr der Auffindung einer allgemeinen Regel für die Ausdehnung derselben hinderlich ist, sondern auch von anderen Seiten erheben sich Schwierigkeiten dagegen. So z. B. sollte man geneigt sein zu glauben, daß Flüssigkeiten, welche sich verschieden stark ausdehnen und so verschieden hoch sieden, daß man bei ihren bezüglichen Siedpunkten wohl verschiedene Volumina für sie annehmen kann, auch in einer gleichen Entfernung von den Siedpunkten einen verschiedenen Raum erfüllten, — und doch hat schon Lavoisier bei zwei Flüssigkeiten das Gegentheil bewiesen. Denn der gewöhnliche Alkohol und der Schwefelkohlenstoff, deren Siedpunkte eine Differenz von 30° zeigen, dehnen sich doch bei einem gleichen

Temperaturabstand von demselben gleichmäßig aus. Aehnliche Resultate fand Pierre bei seinen Untersuchungen ähnlich zusammengesetzter Körper, z. B. der Brom- und Jodverbindungen einiger Radicale der Alkohole, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, welche die Zusammenziehung, von den Siedpunkten an gerechnet, zeigt:

Name der Flüssigkeit.	Siedpunkt.	Gleich weit vom Siedpunkt abstehende Temperatur.	Intervalle zwischen den beiden Temperaturen.	Volum beim Siedpunkt.	Volumina bei gleich weit vom Siedpunkt abstehenden Temperaturen.
Erste Gruppe.					
Schwefelkohlenstoff	47,9	—30,4	78,3	1	0,913099
Alkohol	78,3	0	78,3	1	0,914452
Methylalkohol	66,3	—12	78,3	1	0,905819
Zweite Gruppe.					
Bromäthyl	40,7	0	40,7	1	0,944375
Brommethyl	13,0	—27,7	40,7	1	0,944575
Dritte Gruppe.					
Jodäthyl	70,0	0	70,0	1	0,918704
Jodmethyl	43,8	—26,2	70,0	1	0,916643
Vierte Gruppe.					
Ameisensaurer Aethyläther..	52,9	— 6,6	59,5	1	0,910223
Ameisensaurer Methyläther.	59,5	0	59,5	1	0,918750

Möglich wäre es jedoch, auf anderem Wege eher zu einem entscheidenden Resultate zu kommen, indem man davon ausgeht, daß die größere oder geringere Cohäsion der kleinsten Theilchen die mehr oder minder große Ausdehnbarkeit der Flüssigkeiten bedingt und daß die Cohäsion beim Siedpunkt bei allen einen gleichen Werth = 0 hat. Vergleicht man sodann die Volumina der Flüssigkeiten, das beim Siedpunkt = 0 gesetzt, bei einer vom Siedpunkt gleich weit abstehenden Temperatur, wo die Cohäsion dann wiederum gleich groß, wenn auch nicht = 0 ist, so wäre es möglich, daß sich hieraus, mit Berücksichtigung der Zusammensetzung und der für diese Temperatur berechneten specifischen Gewichte und Atomvolume, Verhältnisse ergeben würden, welche die Auffindung eines allgemein gültigen Gesetzes zuließen.

Für den Augenblick ist aber die Anzahl der vorliegenden Beobachtungen noch zu gering, um bei dieser Arbeit irgend wie auf Erfolg rechnen zu können.

° C.	Volum.	Differenz.	° C.	Volum.	Differenz.	° C.	Volum.	Differenz.	° C.	Volum.	Differenz.
0	1,00000	5	25	1,00271	24	50	1,01177	47	75	1,02541	64
1	0,99995	4	26	1,00295	24	51	1,01224	47	76	1,02605	63
2	0,99991	2	27	1,00319	28	52	1,01271	46	77	1,02668	63
3	0,99989	1	28	1,00347	29	53	1,01317	46	78	1,02731	63
4	0,99988	0	29	1,00376	30	54	1,01363	47	79	1,02794	64
5	0,99988	2	30	1,00406	31	55	1,01410	48	80	1,02858	65
6	0,99990	4	31	1,00437	32	56	1,01458	49	81	1,02923	65
7	0,99994	5	32	1,00469	33	57	1,01507	50	82	1,02988	67
8	0,99999	6	33	1,00502	33	58	1,01557	50	83	1,03055	67
9	1,00005	7	34	1,00535	35	59	1,01607	52	84	1,03122	67
10	1,00012	9	35	1,00570	35	60	1,01659	52	85	1,03189	69
11	1,00021	10	36	1,00605	36	61	1,01711	54	86	1,03258	69
12	1,00031	12	37	1,00641	36	62	1,01765	54	87	1,03327	70
13	1,00043	13	38	1,00677	38	63	1,01819	55	88	1,03397	71
14	1,00056	14	39	1,00715	38	64	1,01874	56	89	1,03468	72
15	1,00070	15	40	1,00753	39	65	1,01930	57	90	1,03540	72
16	1,00085	16	41	1,00792	40	66	1,01987	58	91	1,03612	73
17	1,00101	17	42	1,00832	40	67	1,02045	59	92	1,03685	74
18	1,00118	19	43	1,00872	41	68	1,02104	60	93	1,03759	75
19	1,00137	20	44	1,00913	41	69	1,02164	61	94	1,03834	75
20	1,00157	21	45	1,00954	42	70	1,02225	61	95	1,03909	77
21	1,00178	22	46	1,00996	43	71	1,02286	63	96	1,03986	77
22	1,00200	23	47	1,01039	44	72	1,02349	64	97	1,04063	78
23	1,00223	24	48	1,01083	47	73	1,02413	64	98	1,04141	78
24	1,00247	24	49	1,01130	47	74	1,02477	64	99	1,04219	80
25	1,00271		50	1,01177		75	1,02541		100	1,04299	

Nicht minder groß als die Verschiedenheit, welche in dem Ausdehnungsverhältniß der verschiedenen Flüssigkeiten zu einander herrscht, ist die Unregelmäßigkeit, mit welcher in den einzelnen Flüssigkeiten selbst bei gleicher steigender Temperaturzunahme die Volumvergrößerung zunimmt. Es ist keineswegs einer gleichen und bestimmten Wärmeerhöhung stets ein und dieselbe Ausdehnung entsprechend, die Ausdehnung nimmt vielmehr mit steigender Wärme zu. Zum Beweise vergleiche man die vorstehende von Kopp neuerdings berechnete Tabelle (S. 79 u. 80) für die Ausdehnung des Wassers von 0 bis 100°.

Es ist dies eine Eigenthümlichkeit, welche sich bei allen Flüssigkeiten wieder findet, selbst auch bei Körpern, die erst nach dem Erhitzen flüssig werden, wie z. B. die leichtflüssige sogenannte Rose'sche Metalllegirung; nur einige wenige machen dadurch eine theilweise Ausnahme von dieser Regel, daß ihre Volumzunahme innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen so wenig bei höheren Wärmegraden im Verhältniß zu der bei niedrigen zugenommen hat, daß sie als gleichmäßig angesehen werden kann. Ueber diese Grenze hinaus folgen sie aber wieder dem allgemeinen Gesetze.

Eine dieser letzteren Flüssigkeiten ist das Quecksilber, wie wir schon oben (S. 65) angeführt haben. Bei ihm ist die größere Ausdehnung bei höherer Temperatur weniger bemerkbar, als bei irgend einem anderen Körper, weshalb es sich denn auch ganz besonders zur Anfertigung von Thermometern eignet und fast ausschließlich dazu benutzt wird.

Auf Grund von Messungen mit dem Luftthermometer hat sich ergeben, daß sich das Quecksilber zwischen 0 und 100° C. nahezu gleichförmig ausdehnt, also die Volumzunahme nahezu der Temperaturerhöhung entspricht, in höheren Temperaturen aber das Volum des Quecksilbers in stärkerem Grade zunimmt, als die Temperatur, wie folgende Zahlen erweisen. 1 Volum Quecksilber bei 0° gemessen giebt nach Regnault:

Bei 50°	1,009013
„ 100°	1,018153
„ 150°	1,027419
„ 200°	1,036811
„ 250°	1,046329
„ 300°	1,055973
„ 350°	1,065743

Da sich hiernach 1 Vol. Quecksilber von 0° C. zwischen 0 bis 100° C. beim Erwärmen auf t^0 um $t \,.\, 0{,}00018153$ vergrößert, so dehnen sich V Volumina Quecksilber von 0° bei t^0 um $V(1 + 0{,}00018153 \,.\, t)$ aus und die Zahl 0,00018153 drückt den wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers für 1° zwischen 0 und 100° C. aus. Man benutzt denselben z. B. bei der Reduction von Barometerständen, welche bei verschiedenen Temperaturen beobachtet wurden. Zur Erzielung richtiger Resultate müssen die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Volumina der drückenden Quecksilbersäule auf die Temperatur von 0° reducirt werden. Bezeichnet B_1 den bei t^0 beobachteten Barometerstand und B den auf 0° C. reducirten, so hat man:

$$B = \frac{B_1}{1 + 0{,}00018153 \,.\, t.}$$

Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefäßen läßt sich für 1° C. im Allgemeinen = 0,000154 setzen.

Will man mit ganz besonderer Schärfe die Wärme bei niedrigen Temperaturen messen, so wendet man statt des Quecksilbers den Weingeist an, der sich bis 50° C. ebenso gleichförmig wie das Quecksilber ausdehnt. Der Weingeist zeichnet sich vor dem Quecksilber dadurch aus, daß die Größe seiner Ausdehnung für eine gleiche Wärmezunahme ein weit bedeutenderer Theil der Volumeinheit ist.

Der Grund dieser Veränderlichkeit der Ausdehnung mit steigender Temperatur scheint darin zu liegen, daß die kleinsten Theilchen der Flüssigkeit bei steigender Temperatur weiter und weiter von einander entfernt werden, wodurch die Cohäsion geringer wird und einer weiteren Ausdehnung einen geringeren Widerstand entgegensetzt.

Der Umstand, daß das Wasser nicht bei 0°, sondern zwischen 4 und 5° seine größte Dichtigkeit erreicht, ist in der Natur von größter Wichtigkeit. Denn würde die Ausdehnung des Wassers beim Gefrierpunkte seine geringste Ausdehnung und somit seine größte Schwere haben, so würde im Winter das eiskalte Wasser unserer Flüsse stets zu Boden sinken und dort erstarren, während das wärmere wieder an die Oberfläche stiege, dort seine Wärme an die Luft abgäbe, wieder zu Boden sänke u. s. w., bis das ganze Bett des Flusses mit Grundeis erfüllt wäre. Die Wärmeleitung des Wassers ist so gering, daß selbst im Sommer das Grundeis nicht schmelzen würde; eine Folge davon wäre, daß unsere Wohnsitze in ewige Eisgefilde verwandelt würden, daß alles Thierleben in den Flüssen zu Grunde ginge. Zu unserem großen Glücke tritt dieses aber nicht ein. Das Wasser von 0° oder das Eis schwimmt auf dem schwereren Wasser, dessen Temperatur wenige Fuß unter der Oberfläche nie unter 4° sinkt. Die Eisdecke schützt daher das wärmere Wasser vor dem Gefrieren.

Die Zusammenziehung des Wassers zwischen 0 und 4° beträgt nach einer Beobachtung von Hallström 0,00010824 seines Volums. Dieselbe Erscheinung findet sich bei mehreren Flüssigkeiten wieder, wozu namentlich einige Salzlösungen gehören. Bei diesen zeigt sie sich indessen nicht mit derselben Schärfe.

Manche Metalle scheinen sich im Augenblicke des Erstarrens oder wenige Temperaturgrade über dem Moment, wo sie aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, ebenfalls auszudehnen und verhalten sich daher gerade wie das Wasser. Dieses ist namentlich der Fall beim Gußeisen und nur dadurch ist es möglich, so scharfe Abgüsse von fein gearbeiteten Formen zu erhalten. Eigenthümlicher Weise zeigt aber nur das graue Eisen diese Eigenschaft, das weiße oder Spiegeleisen zieht sich gleichförmig zusammen und eignet sich daher nicht zur Darstellung fein gearbeiteter Gußwaaren. Nach dem Erstarren findet Contraction, wie bei allen übrigen Körpern Statt.

Rose's leichtflüssige Metalllegirung (aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn) dehnt sich nach Kopp beim Erwärmen von 0° auf 59° im Ver-

hältniß von 1 zu 1,0027 aus, zieht sich aber beim weiteren Erwärmen zusammen, so daß das Volum bei 82° dem bei 0° wieder gleich ist und bei 95° vor dem Schmelzen nur 0,9947 beträgt; sie dehnt sich dann beim Schmelzen, zwischen 95 und 98°, um 1,55 Proc. aus, so daß das Volum für letztere Temperatur zu 1,0101 wird.

Zum Schluß dieses Gegenstandes mögen hier die von Kopp aufgestellten Tabellen über die Ausdehnung häufiger vorkommender Verbindungen ihren Platz finden.

Ausdehnung kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen.

°C.	Aldehyd $C_4H_4O_2$	Aether $C_8H_{10}O_2$	Ameisensaures Methyl $C_4H_4O_4$	Essigsaures Methyl $C_6H_6O_4$	Ameisensaures Aethyl $C_6H_6O_4$	Aceton $C_6H_6O_2$	Holzgeist $C_2H_4O_2$	Essigs. Aethyl $C_8H_8O_4$	Alkohol $C_4H_6O_2$	Benzol $C_{12}H_6$	Butters. Methyl $C_{10}H_{10}O_4$	Propions. Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$	Ameisensäure $C_2H_2O_4$	Wasser H_2O_2	°C.
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10162	10152	10143	10132	10137	10138	10114	10130	10105	10119	10122	10130	10100	10001	10
20	10337	10312	10292	10271	10277	10281	10233	10264	10213	10241	10247	10261	10202	10016	20
30	—	10483	10450	10418	10421	104 1	10355	10405	10324	10367	10378	10396	10305	10041	30
40	—	10667	10620	10572	10573	10588	10482	10552	10440	10496	10514	10533	10411	10075	40
50	—	—	—	10733	10735	10754	10612	10706	10562	10630	10655	10678	10519	10118	50
60	—	—	—	10901	10912	10928	10749	10869	10691	10769	10804	10828	10631	10166	60
70	—	—	—	—	—	—	10891	11040	10828	10914	10959	10984	10746	10223	70
80	—	—	—	—	—	—	—	11221	10974	11064	11123	11151	10865	10286	80
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11220	11294	11325	10988	10354	90
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11475	11510	11115	10430	100

°C.	Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$	Butyl $C_{16}H_{18}$	Butters. Aethyl $C_{12}H_{12}O_4$	Valeriansaures Methyl $C_{12}H_{12}O_4$	Essigsäure $C_4H_4O_4$	Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$	Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$	Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	Propionsäure $C_6H_6O_4$	Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6$	Buttersäure $C_8H_8O_4$	Oxals. Methyl $C_8H_6O_8$	Cymol $C_{20}H_{14}$	Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$	°C.
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	(D. Vol. b. d. Schmelzp. 50°, = 1.)	10000	10000	0
10	10123	10121	10119	10114	10106	10118	10115	10096	10110	10107	10105		10094	10105	10
20	10251	10244	10242	10232	10213	10237	10231	10192	10222	10218	10212		10190	10210	20
30	10385	10370	10368	10353	10321	10359	10348	10289	10334	10333	10320		10286	10814	30
40	10523	10499	10498	10479	10432	10482	10467	10388	10448	10451	10431		10385	10420	40
50	10667	10633	10634	10611	10545	10611	10589	10490	10565	10574	10544	10000	10486	10528	50
60	10816	10773	10775	10747	10662	10743	10715	10596	10683	10700	10660	10110	10589	10368	60
70	10969	10919	10922	10888	10782	10880	10846	10708	10805	10830	10779	10222	10694	10749	70
80	11126	11071	11075	11036	10907	11021	10981	10827	10930	10964	10901	10338	10801	10865	80
90	11288	11233	11236	11190	11036	11169	11123	10953	11059	11103	11027	10457	10914	10984	90
100	11452	11404	11405	11350	11172	11322	11271	11088	11192	11245	11157	10578	11028	11106	100
110	11620	11585	11582	11518	11313	11483	11427	11235	11329	11391	11291	10703	11146	11233	110
120	—	—	11768	11692	11461	11651	11592	11393	11472	11542	11430	10831	11268	11365	120
130	—	—	—	—	—	11827	11766	11563	11620	11697	11574	10963	11394	11502	130
140	—	—	—	—	—	—	11949	11748	11774	11856	11724	11097	11526	11646	140
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11879	11235	11661	11795	150
160	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12040	11376	11802	11953	160
170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11522	11948	12117	170
180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12099	12289	180

Ausdehnung kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen.

°C.	Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$	Oxals. Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$	Valeriansr. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$	Benzoës. Methyl $C_{16}H_8O_4$	Phenol $C_{12}H_6O_2$	Benzoës. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$	Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$	Bernsteinsaures Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$	Naphtalin $C_{20}H_8$	Salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$	Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$	Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$	Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$	Benzoës. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$	°C.
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	(Das Volum bei dem Schmelzp., 79,2°, = 1 gesetzt.)	10000	10000	(Das Volum bei dem Schmelzpunkt, 121,4°, = 1 gesetzt.)	10000	10000	0
10	10093	10108	10103	10090	10069	10093	10080	10101		10084	10084		10082	10084	10
20	10186	10218	10207	10182	10142	10186	10160	10203		10170	10169		10165	10169	20
30	10277	10330	10313	10277	10218	10279	10242	10307		10257	10255		10249	10255	30
40	10638	10444	10420	10374	10298	10374	10325	10412		10345	10343		10335	10343	40
50	10459	10561	10528	10472	10381	10469	10410	10518		10435	10431		10423	10433	50
60	10551	10681	10639	10573	10466	10568	10496	10628		10526	10521		10513	10524	60
70	10646	10805	10752	10677	10554	10666	10585	10740		10619	10612		10604	10617	70
80	10741	10933	10869	10783	10647	10767	10677	10855	10006	10714	10705		10697	10713	80
90	10839	11065	10992	10892	10742	10869	10771	10973	10083	10810	10800		10792	10810	90
100	10939	11200	11117	11005	10841	10975	10866	11094	10163	10909	10898		10889	10910	100
110	11042	11341	11247	11121	10943	11082	10964	11219	10247	11011	10999		10988	11012	110
120	11149	11486	11383	11241	11048	11194	11066	11348	10335	11115	11102		11090	11117	120
130	11260	11636	11524	11363	11157	11309	11170	11481	10426	11221	11209	10070	11194	11224	130
140	11376	11791	11672	11489	11268	11428	11278	11619	10521	11330	11318	10153	11300	11333	140
150	11497	11952	11827	11621	11382	11551	11389	11762	10620	11441	11430	10240	11409	11445	150
160	11624	12119	11987	11755	11499	11678	11503	11911	10722	11557	11546	10329	11520	11560	160
170	11757	12292	12156	11894	11618	11810	11620	12065	10827	11675	11666	10420	11635	11677	170
180	11896	12473	12332	12037	11741	11946	11742	12226	10937	11797	11780	10514	11751	11797	180
190	—	12659	12517	12184	11867	12088	11868	12392	11050	11923	11918	10610	11871	11919	190
200	—	—	—	12336	11996	12236	11998	12565	11166	12051	12051	10709	11993	12045	200
210	—	—	—	—	—	12389	12131	12744	11287	12185	12188	10810	12118	12173	210
220	—	—	—	—	—	—	12268	12931	11411	12322	12329	10913	12246	12305	220
230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12462	12477	11020	12379	12439	230
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12630	11128	12514	12577	240
250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11239	12652	12719	250
260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11353	12794	12864	260
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13012	270

Ausdehnung schwefel-, jod-, brom- und chlorhaltiger Verbindungen

nach den Bestimmungen von J. Pierre und H. Kopp.

°C.	Schwefelkohlenstoff C_2S_4	Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$	Zweif. Schwefelmethyl $C_4H_6S_4$	Amylmercaptan $C_{10}H_{12}S_2$	Schwefligsaures Aethyl $C_8H_{10}S_2O_6$	Jodmethyl C_2H_3J	Jodäthyl C_4H_5J	Jodamyl $C_{10}H_{11}J$	Brom Br	Brommethyl C_2H_3Br	Bromäthyl C_4H_5Br	Bromamyl $C_{10}H_{11}Br$	Bromelayl $C_4H_4Br_2$	Chloräthyl C_4H_5Cl	Einf. gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$	Zweif. gechlortes Chloräthyl $C_4H_3Cl_3$	Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$	Chloroform C_2HCl_3	Chloral $C_4Cl_3O_2H$	°C.
	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	(D. Vol. b. 20,09° = 1.)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10115	10121	10103	10105	10100	10122	10115	10098	10106	10146	10135	10104		10160	10129	10121	10118	10115	10094	10
20	10235	10247	10210	10214	10203	10249	10232	10198	10216	10300	10275	10212		10327	10260	10249	10237	10239	10187	20
30	10359	10377	10320	10326	10308	10382	10356	10302	10327	—	10423	10325	10096	—	10394	10383	10360	10369	10281	30
40	10490	10513	10433	10442	10416	10521	10484	10408	10446	—	10578	10441	10195	—	10532	10524	10485	10506	10385	40
50	10628	10653	10550	10561	10526	10667	10614	10517	10569	—	—	10562	10297	—	10675	10670	10615	10649	10492	50
60	—	10800	10671	10685	10639	—	10749	10628	10696	—	—	10687	10402	—	10825	10822	10750	10795	10615	60
70	—	10953	10796	10813	10754	—	10885	10744	10527	—	—	10816	10510	—	10984	10979	10891	10944	10753	70
80	—	11113	10925	10944	10872	—	—	10864	—	—	—	10950	10620	—	—	11143	11039	—	10911	80
90	—	11281	11057	11080	10994	—	—	10987	—	—	—	11089	10734	—	—	—	11193	—	11091	90
100	—	11458	11194	11220	11118	—	—	11112	—	—	—	11233	10850	—	—	—	11357	—	11298	100
110	—	—	11335	11365	11245	—	—	11243	—	—	—	11383	10970	—	—	—	11532	—	—	110
120	—	—	11482	11514	11376	—	—	11377	—	—	—	11539	11093	—	—	—	—	—	—	120
130	—	—	—	—	11510	—	—	11516	—	—	—	—	11223	—	—	—	—	—	—	130
140	—	—	—	—	11647	—	—	11658	—	—	—	—	11360	—	—	—	—	—	—	140
150	—	—	—	—	11787	—	—	11806	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	150
160	—	—	—	—	11930	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	160

Ausdehnung schwefel-, brom- und chlorhaltiger Verbindungen

nach den Bestimmungen von J. Pierre und H. Kopp.

°C.	Chloracethyl $C_4H_3O_2Cl$	Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$	Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$	Einf. gechlortes Chlorelayl $C_4H_3Cl_3$	Zweif. gechlortes Chlorelayl $C_4H_2Cl_4$	Dreif. gechlortes Chlorelayl C_4HCl_5	Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$	Chlorkohlenstoff C_2Cl_4	Chlorkohlenstoff C_4Cl_4	Chlorschwefel S_2Cl	Chlorphosphor PCl_3	Bromphosphor PBr_3	Chlorarsen $AsCl_3$	Chlorzinn $SnCl_2$	Chlortitan $TiCl_2$	Chlorsilicium $SiCl_3$	Bromsilicium $SiBr_3$	Chlorantimon $SbCl_3$	Bromantimon $SbBr_3$	°C.
	Kopp	Kopp	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	Pierre	Pierre	Kopp	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Pierre	Kopp	Kopp	
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	(Das Volum bei dem Schmelzp., 73,2°, = 1 gesetzt.)	(Das Volum bei dem Schmelzpunkt, 90°, = 1 gesetzt.)	0
10	10135	10086	10113	10106	10090	10092	10096	10119	10101	10096	10114	10085	10099	10114	10096	10132	10096			10
20	10276	10174	10229	10214	10189	10189	10199	10241	10203	10193	10231	10171	10200	10231	10194	10271	10194			20
30	10425	10262	10348	10324	10295	10288	10306	10367	10308	10290	10351	10259	10303	10350	10295	10419	10293			30
40	10580	10353	10471	10437	10404	10391	10419	10497	10416	10388	10477	10347	10408	10473	10399	10580	10393			40
50	10742	10444	10599	10554	10516	10494	10538	10631	10529	10488	10609	10438	10516	10599	10506	10753	10496			50
60	10910	10537	10731	10677	10622	10600	10660	10772	10648	10590	10747	10529	10626	10729	10616	10942	10599			60
70	—	10632	10869	10805	10734	10706	10788	10916	10773	10694	10894	10623	10739	10864	10729	—	10705			70
80	—	10729	11015	10935	10849	10813	10920	11074	10903	10802	11050	10719	10854	11003	10844	—	10812	10055		80
90	—	10829	11166	10069	10968	10925	11054	—	11031	10913	—	10816	10972	11149	10964	—	10921	10138	10000	90
100	—	10930	—	10208	11090	11040	11194	—	11290	11028	—	10916	11094	11300	11086	—	11031	10223	10059	100
110	—	11035	—	10349	11217	11159	11336	—	11421	11147	—	11018	11218	11457	11211	—	11143	10310	10120	110
120	—	11142	—	11496	11348	11282	11482	—	11552	11271	—	11122	11345	11620	11340	—	11258	10400	10185	120
130	—	11252	—	—	11483	11410	11631	—	—	11402	—	11227	11475	—	11472	—	11373	10491	10252	130
140	—	11364	—	—	11621	11542	—	—	—	11537	—	11335	11610	—	11607	—	11490	10584	10322	140
150	—	11479	—	—	—	11681	—	—	—	11677	—	11444	—	—	—	—	11609	10680	10394	150
160	—	11598	—	—	—	11826	—	—	—	—	—	11555	—	—	—	—	11730	10777	10469	160
170	—	11721	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11668	—	—	—	—	—	10877	10547	170
180	—	11847	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11783	—	—	—	—	—	10978	10627	180
190	—	11978	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11082	10711	190
200	—	12112	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11187	10797	200
210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11295	10885	210
220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11405	10977	220
230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11517	11071	230
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11167	240
250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11267	250
260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11369	260
270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11473	270
280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11580	280

Ausdehnung der Gase. Auf die gasförmigen Körper läßt sich dieselbe Betrachtungsweise anwenden, wie auf die flüssigen, da sie sich von denselben in ihren physikalischen Eigenschaften nur durch die Stärke der Cohäsionskraft unterscheiden, welche die kleinsten Theilchen zusammenhält. Ist dieselbe schon in den Flüssigkeiten weit schwächer als in den festen Körpern, so ist dies bei den Gasen noch mehr der Fall, denn in ihnen hat sie ihr Minimum erreicht, d. h. sie ist ganz aufgehoben und setzt folglich der ausdehnenden Kraft nicht mehr das geringste Hinderniß entgegen. Hieraus folgt nun ganz von selbst die durch Versuche leicht zu bestätigende Thatsache, daß die Gase sich von allen Körpern bei einer gleichen Wärmezunahme am meisten ausdehnen und daß diese Volumzunahme bei allen Gasen dieselbe sein müsse, da bei allen die Cohäsionskraft dieselbe, gleich Null ist, und daß bei jedem einzelnen Gase einer gleichen fortschreitenden Temperaturerhöhung stets eine gleiche Raumvergrößerung entspricht. Die Zunahme des Volums kann bei steigender Temperatur nicht wohl größer werden, da die Cohäsion schon ihr Minimum erreicht hat, also nicht weiter abnehmen kann. Der Grund verschwindet daher, welcher allein zu einer solchen Annahme berechtigen könnte.

Die Richtigkeit dieser theoretischen Schlüsse ist durch Versuche völlig bestätigt worden, d. h. bei den Gasen, welche gar nicht oder sehr schwer in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Nach Magnus' und Regnault's Untersuchungen hat sich bei den leicht verdichtbaren Gasen und Dämpfen von Flüssigkeiten eine geringe Abweichung gezeigt, welche ihren Grund vielleicht in Einflüssen anderer Kräfte zu suchen hat. Im Allgemeinen kann man jedoch, namentlich für nicht allzu hohe Temperaturen, annehmen, daß *alle Gase sich gleichmäßig ausdehnen*, und zwar bei je einem Grad der Temperaturerhöhung um 0,00366 oder ungefähr $^1/_{273}$ ihres ursprünglichen Volums, so daß eine bis auf 266° erhitzte Luftmasse das Doppelte von dem Raum erfüllt, welchen sie bei 0° einnahm. Der Luftdruck hat auf die Ausdehnung der Gase einen bedeutenden Einfluß, man muß daher bei Experimenten vor und nach der Beobachtung den Barometerstand notiren und bei Abweichungen entsprechende Correcturen anbringen.

In der folgenden Tabelle sieht man die oben aufgestellten Behauptungen gerechtfertigt. Es findet sich darin nur ein Gas, die **schweflige Säure**, welches bedeutender in seiner Ausdehnung von dem für die übrigen gefundenen Werthe abweicht.

	Ausdehnung eines Volums zwischen 0 und 100°. Nach	
	Magnus.	Regnault.
Atmosphärische Luft	0,366508	0,36650
Wasserstoff	0,365659	0,36678
Kohlensäure	0,369087	0,36896
Schweflige Säure	0,385618	0,36696
Stickstoff	—	0,36682
Stickoxydul	—	0,36763
Kohlenoxyd	—	0,36667
Cyan	—	0,36821
Chlorwasserstoff	—	0,36812

Aus der gleichmäßigen Ausdehnung der Luft hat man nun ihre Temperatur abgeleitet und ist dadurch zur Construction eines **Luftthermometers** und **Luftpyrometers** gelangt. Dieses besteht nach **Pouillet**'s Einrichtung aus einer hohlen Platinkugel, welche mit einem langen Platinrohr und einem pneumatischen mit Quecksilber gefüllten Apparate mit Glasröhre verbunden ist. Wird die Platinkugel an den Ort gebracht, dessen Temperatur man messen will, so dehnt sie sich um ein ihrem Ausdehnungscoefficienten entsprechendes Volum aus und verändert den Stand des Quecksilbers in der Glasröhre. Berücksichtigt man dann den Barometerstand, die Ausdehnung des Platins und den Druck, welchen das Quecksilber ausübt, so kann man aus diesen Daten die Temperatur berechnen, dieselbe also nicht ohne Weiteres ablesen, wie beim Quecksilberthermometer. Für den praktischen Gebrauch ist dieses Instrument deshalb nicht geeignet, dient aber wegen seiner Genauigkeit zur Regulirung anderer Thermometer und Pyrometer. Vergleicht man die Angaben des Quecksilberthermometers mit denen des Luftthermometers (S. 73), so gleichen sich dieselben zwischen 36 und 100° C.; über 100° C. hinaus giebt ersteres höhere Temperaturen an, wie nachstehende Zusammenstellung von **Dulong** und **Petit** nachweist:

	Scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase					
Luftthermometer	100	148,7	197	245	292,7	350°
Quecksilberthermometer	100	150	200	250	300	360°

Wahre Ausdehnung des Quecksilbers.								
0	50	100	130	150	200	250	300	350
0	49,6	100	130,5	151	202,8	255,2	308,2	362,2

Die **Reduction der Gasvolumina** unter verschiedenem Barometer- und Thermometerstand auf gewisse Normalzahlen, einen Druck von 760 Millimeter Quecksilberhöhe und 0° C., muß häufig stattfinden, um verschiedene Gasmessungen vergleichbar zu machen. Da der Ausdehnungscoefficient für die Gase $= \frac{1}{273}$, so findet sich das Volum V_0 von 0° eines bei t° gemessenen Volums Gas V nach der Formel

$$V_0 = V \frac{273}{273 + t}.$$

Ein Volum V^1 läßt sich nach dem Mariotte'schen Gesetze von einem Barometerstand b auf ein solches V von 760 Millim. Barometerstand reduciren nach der Formel

$$V = V_1 \frac{b}{760}.$$

Sollen beide Reductionen gleichzeitig auf ein Volum von 0° C. und 760 Millim. vorgenommen werden, so kann dies geschehen nach der Formel:

$$V_0 = V_1 \frac{b}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}.$$

Es geben hiernach z. B. 1000 C.-C. Luft von 10° C. und 750 Millim. Barometerstand 952 C.-C. von 0° C. und 760 Millim. Barometerstand nach der Formel:

$$V_0 = 1000 \cdot \frac{750}{760} \cdot \frac{273}{273 + 10} = 952.$$

Das Gewicht von 1 C.-C. atmosphärischer Luft von t° und 6 Millim. Druck ist $= 1{,}293 \cdot \frac{6}{760} \cdot \frac{273 + t}{273}$ Milligr.

Alle Gase haben die Eigenthümlichkeit, daß ihre kleinsten Theilchen mit einer gewissen Kraft sich von einander abzustoßen streben. Wirkte diesem Streben kein äußerer Druck entgegen, so würden sie sich so lange ausdehnen, bis die Entfernung der einzelnen Theilchen zu groß und die abstoßende Kraft dadurch gleich Null geworden wäre. Bringt man demnach Gastheilchen durch Druck in einen kleineren Raum zusammen, als der ist, welchen sie bei gewöhnlichem Luftdrucke einnehmen, und erwärmt man sie dann, so ist die Größe der ausdehnenden Kraft weit beträchtlicher, als unter gewöhnlichen Verhältnissen, weil zu der Expansivkraft der Wärme dann noch die Abstoßungskraft der genäherten Theilchen hinzutritt.

Setzt man mit verschiedenen Gasen gefüllte Räume mit einander in Verbindung, so durchdringen erstere sich gegenseitig (**Diffusion**); nach dem Dalton'schen Diffusionsgesetze verhält sich ein Gas gegen das andere, wie ein leerer Raum. Auch findet, wenn man zwei verschiedene Gase durch eine poröse Scheidewand trennt, ein Austausch derselben nach gewissen Gesetzen durch die Poren der Wand Statt. Man benutzt dieses Verhalten z. B., um zu entscheiden, ob ein analysirtes brennbares Gas ein Gasgemisch ist oder nicht, indem man dasselbe theilweise gegen atmosphärische Luft diffundiren läßt und untersucht, ob das neben eingetretener Luft noch vorhandene Gas dieselbe Zusammensetzung hat, wie das ursprüngliche. Obgleich atmosphärische Luft ein Gemisch mehrerer Gase ist, so verhält sie sich doch beim Diffundiren nahezu wie ein ungemischtes Gas.

Starre Körper, namentlich in Pulverform, **verdichten Gase** auf ihrer Oberfläche, ohne chemische Verbindungen damit einzugehen, es trägt jedoch neben der physikalischen Beschaffenheit der festen Substanz ihre chemische Natur, sowie diejenige des Gases zur Absorption einer größeren oder geringeren Menge Gas bei. Nach **Saussure** absorbirt 1 Vol. Buchsbaumkohle bei 11 bis 13° C. und 724 Millim. Druck 1,75 Vol. H, 7,5 Vol. N, 9,2 Vol. O, 9,4 Vol. CO, 35 Vol. CO_2, 40 Vol. NO, 55 Vol. SH, 65 Vol.

SO_2, 85 Vol. ClH, 90 Vol. NH_4O. Feingetheilte Metalle (Blei, Eisen, Platin) absorbiren Gase in großer Menge, z. B. Platinmohr das 250-fache seines Volums Sauerstoff, in Folge dessen durch die dabei frei werdende Wärme das Metall ins Glühen kommt. Auf die Größe der Absorption ist besonders von Einfluß die Temperatur (Ausglühen von Kohle, Auskochen der Barometerröhren) und der Druck, unter welchem das Gas steht. Aus einem Gasgemisch absorbirt zuweilen ein fester Körper, z. B. Kohle, von dem einen Gase eine reichlichere Menge als von dem anderen, auch trägt die Gegenwart eines Gases in der Kohle, z. B. Sauerstoff, zur reichlicheren Absorption anderer Gase, wie Wasserstoff und Stickstoff bei.

Fortpflanzung der Wärme durch Leitung und Strahlung. Alle Körper nehmen die Wärme auf. Sie geht von Theilchen zu Theilchen, bis sie das Ganze durchdrungen hat. Dieses geschieht aber nicht bei allen festen und flüssigen Körpern mit derselben Leichtigkeit. Solche, welche die Wärme leicht verbreiten, nennt man *gute Leiter*, die, welche die Bewegung der Wärme hindern *schlechte Leiter*. Diese Eigenschaft ist zur Erhaltung des Lebens, zur Verbreitung des Comforts sehr wichtig. Im Winter hüllen wir uns in dicke Röcke, schützen uns durch Pelze gegen die Kälte. Wir werden nicht etwa durch diese erwärmt, sondern die Wärme unseres Körpers wird nur durch die schlechten Wärmeleiter verhindert, sich der kälteren Luft mitzutheilen, und dieser ist dadurch der unmittelbare Zutritt zu unserem Körper abgeschnitten. Den Thieren, welchen es nicht möglich ist, für ihre Erwärmung zu sorgen, liefert die Natur in den Polarländern eine schlecht leitende Hülle in ihrem zottigen, langhaarigen Felle; die Thierwelt der Tropengegenden bedarf dessen nicht und ist daher meistentheils mit einer kurzhaarigen Haut bedeckt. Andere Thiere wechseln je nach der Jahreszeit ihren Anzug, bekleiden sich im Winter mit dickem Pelz oder Gefieder und legen ihn im Sommer wieder ab. Der Mensch in warmen Ländern lebt unter luftigem Zeltdach oder baut seine Häuser leicht mit dünnen Mauern, im Norden höhlt er seine Wohnungen in der Erde aus oder verstärkt die schlecht wärmeleitenden Wände seiner Gebäude.

Man kann im Allgemeinen annehmen, ein Gegenstand leite die Wärme um so besser, je größer seine Dichtigkeit und somit seine Schwere sei. Leichte und poröse Körper sind meistentheils schlechte Leiter der Wärme. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man cylindrische Stäbe von verschiedenen Materialien horizontal aufhängt und an der unteren Seite derselben in bestimmten Abständen Wachskügelchen anklebt und dann an dem einen Ende erwärmt. Bei Metallstäben wird man bald sehen, daß ein Kügelchen nach dem anderen abfällt, indem das Metall so weit erwärmt wird, daß das Wachs schmilzt. Bei Glas, Holz, Thon wird dieses weit länger dauern, der hölzerne Cylinder wird sogar schon am einen Ende mit lichter Flamme brennen, während das andere noch nicht einmal so weit erwärmt ist, daß das Wachskügelchen abfällt. Die schlechte Wärmeleitung des Holzes benutzt der Klempner, indem er das eine Ende seines Löthkolbens mit einem hölzernen Griff umgiebt; er kann ihn dann anfassen, ohne zu verspüren, daß das andere Ende rothglühend ist, während er sich verbrennt, sobald er das Metall, welches vom Holze umgeben ist, berührt. Wickelt man einen Streifen sehr dünnes Papier um einen Cylinder von Messing, so kann man es längere Zeit in die Flamme einer Spirituslampe halten, da die Wärme durch das Messing so rasch abgeleitet wird, daß das Papier sich nicht so weit erhitzen kann, daß es verbrennt. Wählt man aber einen Holzstab, so wird das Papier sofort verkohlt und entzündet.

Despretz stellte eine Reihe von Versuchen an, um den Grad des *Wärmeleitungsvermögens der Metalle* zu bestimmen. Er wandte dazu Metallstäbe von gleicher Länge und Stärke an, bohrte darin Löcher im Abstande von je einem Decimeter, füllte diese mit Quecksilber, senkte in jedes die Kugel eines Thermometers und erwärmte jeden der Stäbe gleich stark. Nach einiger Zeit fand kein weiteres Steigen der Thermometer Statt, die Temperatur blieb constant, so lange der Zufluß der Wärme derselbe war; jedes der Thermometer hatte aber einen verschiedenen Stand und zwar einen um so höheren, je näher er dem erwärmenden Medium war. Es ergab sich dabei das Gesetz: — *die Wärmeleitungsfähigkeit verhält sich, wie das Quadrat der Entfernungen von der Wärmequelle, in welcher man unter sonst gleichen Umständen gleiche Wärmeüberschüsse beobachtet.* Nachdem dieses festgestellt war, verglich er die verschiedenen Metalle unter sich und fand, daß ihre Wärmeleitungsfähigkeiten in folgendem Verhältniß zu einander stehen:

Gold	1000
Silber	973
Kupfer	898,2
Platin	381
Eisen	374,3
Zink	363
Zinn	303,9
Blei	179,6

Neuere Untersuchungen haben nachstehende Verhältnißzahlen ergeben:

Silber	1000	Stahl	116
Kupfer	736	Blei	85
Gold	532	Platin	84
Messing	236	Neusilber	63
Zinn	145	Wismuth	18
Eisen	119		

Das Glas ist, obgleich es eine bedeutende Dichtigkeit besitzt, ein schlechter Wärmeleiter; man kann daher einen Glasstab, den man an einer Stelle bis zum Schmelzen erhitzt, wenige Zoll davon entfernt berühren, ohne eine große Wärme zu empfinden. Das Wärmeleitungsvermögen nimmt bedeutend ab, sobald ein Gegenstand gepulvert ist, weil die kleinsten Theilchen dann durch einen der schlechtesten Wärmeleiter — die Luft — getrennt sind. Eisenfeile pflanzt die Wärme nicht so leicht fort, als ein Stab desselben Metalls; gepulvertes Glas und Sägespäne weniger als Glasscheiben oder Holzstücke. Die Holzkohle leitet die Wärme sehr schwierig, ebenfalls Sand und eine große Anzahl anderer Körper, welche deshalb in der Baukunst von so großer

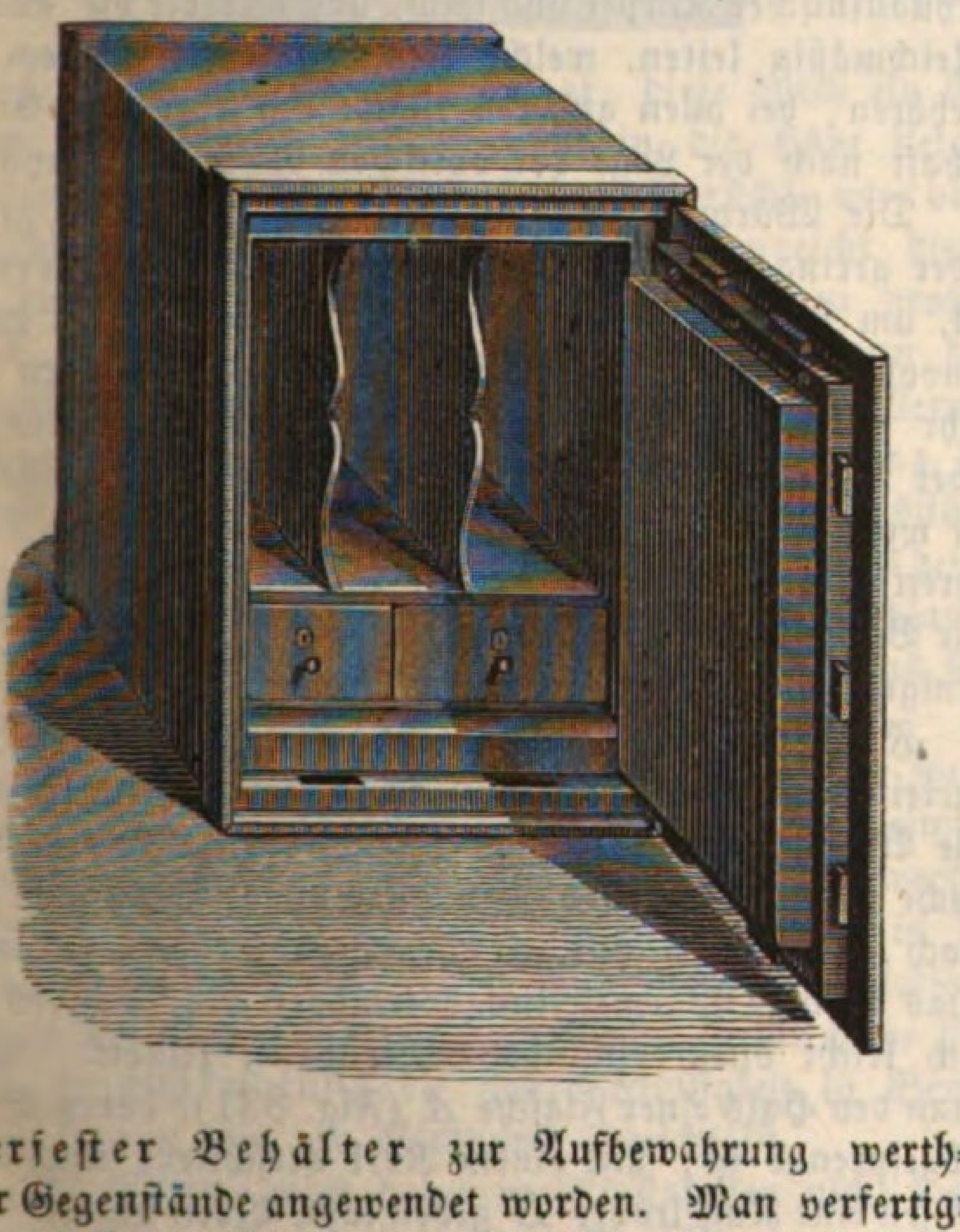
Wichtigkeit sind, da sie plötzliche Temperaturänderungen unserer Wohnungen verhindern.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche **Hutchinson** bei einer Untersuchung über das **Wärmeleitungsvermögen verschiedener Baumaterialien** erhielt. Die mit * bezeichneten wurden bei der Construction der Parlamentsgebäude in London angewendet. Die Gegenstände sind darin so gruppirt, daß die schlechtesten Leiter obenan stehen und abwärts steigend die besseren Leiter folgen:

	Wärmeleitungsvermögen, das des Schiefers = 100.
Gips und Sand	18,70
Keene's Cäment	19,01
Gips	20,26
Römischer Cäment	20,88
Birkenholz	22,44
Holz und Gips	25,55
Fichtenholz	27,61
Eichenholz	33,66
Asphalt	45,19
Weiche Kreide	56,38
Napoleon-Marmor	58,27
Ziegel	60,14
Sandstein von Bath	61,08
Feuerfeste Steine	61,70
Sandstein von Painswich*	71,36
„ „ Portland	75,10
Lünelle-Marmor	75,41
Sandstein von Bolsover*	76,35
„ „ Norfal*	95,36
Schiefer	100,00
Blei	521,34

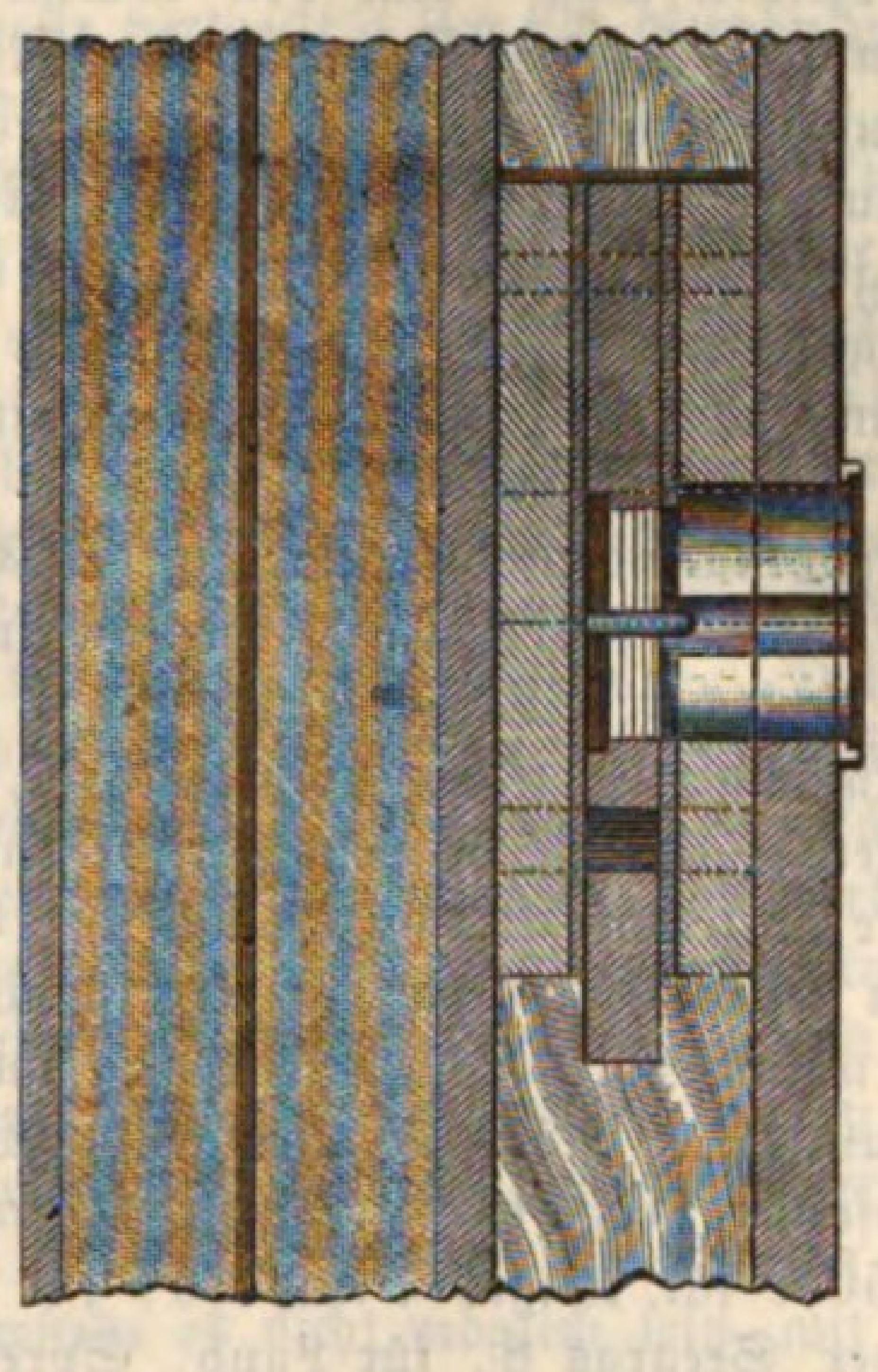
Das geringe Wärmeleitungsvermögen mancher Körper ist namentlich in neuerer Zeit zur Construction

Fig. 829.



feuerfester Behälter zur Aufbewahrung werthvoller Gegenstände angewendet worden. Man verfertigt diese aus starken Platten von Schmiedeeisen, giebt ihnen doppelte oder dreifache Wände, füllt die Zwischenräume mit schlechten Wärmeleitern aus und ist so im Stande, den Inhalt gegen eine lang fortgesetzte Einwirkung bedeutender Hitzgrade zu schützen. Fig. 829 giebt ein Bild eines solchen Schrankes, Fig. 830 ist ein Durchschnitt einer der Seitenwände, wie sie in der Fabrik der Herren **Millner und Sohn** in Liverpool ange-

Fig. 830.



fertigt werden. Die Zwischenräume wurden früher mit einer Mischung von Thon, Sand und Kohle ausgefüllt; außerdem waren eiserne, mit Wasser gefüllte und durch eine leicht schmelzbare Legirung verschlossene Röhren darin angebracht. Sobald die Wärme so weit vordrang, wurde das Loth flüssig, das Wasser floß aus, befeuchtete die Substanzen und verringerte das Fortschreiten der Wärme. Bei längerer Erhitzung drang das Wasser in Dampfform in den inneren Raum und feuchtete die noch kälteren Gegenstände, welche darin verwahrt wurden, an. Bald genügten die eisernen Röhren nicht mehr, sie wurden durch leichter zu beschaffende Körper verdrängt. Nach der Angabe des Chefs obiger Firma wendet man jetzt ein Gemisch von Quarzsand, krystallisirtem kohlensauren Natron, Alaun und Sägespänen harter Hölzer in solchem Verhältniß an, daß ein Viertel des Ganzen aus Wasser besteht, welches in den Salzen gebunden ist, durch Wärme aber ausgetrieben wird. Das kohlensaure Natron enthält 62, der Alaun 55 Proc. Wasser. Die bedeutendste Fabrik feuerfester Schränke in Deutschland ist wohl die der Herren **Sommermeyer u. Comp.** in Magdeburg. Ihre Artikel zeichnen sich durch Eleganz der Arbeit, Widerstand gegen Feuer und Sicherheit ihrer Schlösser aus; dieses wurde durch Ertheilung von Verdienstmedaillen bei Gelegenheit der Industrieausstellungen zu London, München und Paris anerkannt. Andere Firmen sind **Wertheim** und **Wiese** in Wien. Letztere bedienen sich nach **Karmarsch** (Mittheilungen des Hannov. Gewerbe-Vereins 1865, S. 131) des Alauns.

Dasselbe Princip wird angewendet, um im Winter die Wärme in den Zimmern zu halten — man bringt doppelte Fenster und Thüren an; **die Luftschicht**, welche zwischen beiden eingeschlossen ist, ist ein schlechter Wärmeleiter und verhindert so das Kaltwerden des Raumes. Ganze Räume, wie Archive, werden manchmal dadurch vor Feuersgefahr geschützt, daß man sie

mit doppelten Mauern umgiebt und den Zwischenraum einerseits mit einer Oeffnung versteht, durch welche kalte Luft eindringen kann, andererseits mit einem Schornstein, durch den die Luft, in dem Maße wie sie sich erwärmt, abziehen muß. Um den Wärmeverlust bei Dampfkesseln und bei den Cylindern der Maschinen zu vermeiden, umgiebt man erstere häufig mit einem Mantel von Mauerwerk, der größer als zur Construction der Feuerzüge und zum Halten des Kessels erforderlich ist, letztere mit einer schlecht leitenden Hülle von Holz, und füllt dann noch die Zwischenräume mit Werg u. dergl. aus.

Die Vorrichtungen zum Conserviren des Eises (Eiskeller, Eishütte, Eishaus) beruhen auch auf der Anwendung schlechter Wärmeleiter (Bd. I. S. 849). Es ist zweckmäßiger, dieselben über die Erde, als in die Erde zu legen — da die in mehreren Gegenden gefundene mittlere Erdtemperatur von 9 bis 10° C. das Eis selbst in den besten Eiskellern der Art schmilzt — und erstere dann mit schlechten Wärmeleitern zu umgeben, wie Stroh, Laub, Heu, Moos ꝛc. Folgende Wandstärken werden empfohlen (Endler's Journ. f. prakt. Chem. 1834 2, 450): für langes Stroh 15, für kurzes 12, für Heu oder Seegras 8, für Laub, Spreu, Häcksel und Asche 6, für Moos und Federn 4 bis 5, für Daunen und Wolle 3 bis 4 Fuß. In Ostfriesland stellt man oberirdische Keller mittelst Torfmauern her (Polyt. Centralbl. 1848, S. 1266).

Gut bewährt haben sich Eiskeller von nachstehender Einrichtung. Man errichtet 2 Fuß über dem Erdboden ein Gebäude mit doppelten Wänden, die äußeren von Fachwerk mit Sandsteinausmauerung, davon $2^1/_2$ Fuß entfernt die inneren aus $1^1/_2$ Zoll dicken Dielen von Eichenholz, welche auf vier Eckpfeilern und einigem anderen Fachwerk fest aufgenagelt und da, wo sie zusammenstoßen, spitz zugehobelt sind und etwa 1 Zoll über einander gehen. Der Boden besteht aus dreizölligen gut zusammengefügten verschrobenen Eichendielen, damit sie wasserdicht bleiben und ein Naßwerden der unter dem Boden befindlichen Spreu nicht eintritt. Die Decke besteht ebenfalls aus gut verbundenen Dielen und ist $2^1/_2$ Fuß hoch mit Spreu belegt. In der Decke befindet sich eine Oeffnung zum Einbringen des Eises und zum Einsteigen, welche mit einer Thür verschlossen und dann noch mit einem Spreusack oder Strohbändern überdeckt ist. Auch kann eine seitliche Thür ebenso verwahrt werden. Man breitet nun beim Füllen des Kellers auf dem Boden zunächst $^1/_2$ Fuß hoch faustgroße Eisstückchen gleichmäßig aus, gießt etwas Wasser aus einer Gießkanne darüber und füllt den Keller, am besten nur von oben mit Eis, indem man nach jeder Schicht von 1 Fuß wieder 1 bis 2 Gießkannen voll Wasser darüber gießt, welches gerade so kalt sein muß, daß es sogleich gefriert. Dadurch wird das Ganze eine Masse, wenn man durchweg kleinere Stücke Eis eingebracht hat. Zum Ablaufen etwa erzeugten Wassers befindet sich im Boden eine etwa $1^1/_2$ Zoll weite Abflußröhre, in welche eine in der Weite [illegible] es sich endende weitere Röhre gesteckt [illegible] elmäßigen Stücken gewonnene Blöcke [illegible] Zwischenräume zusammensetzen, bei unregelmäßigen Stücken müssen diese mit kleineren Stücken gut ausgefüllt werden, so daß sie eine möglichst compacte luftleere Masse bilden. Zweckmäßig wird der Eisbehälter nur Morgens und Abends in der Kühle geöffnet oder man versteht sich mit kleineren Eiskästen, welche vielleicht nur alle acht Tage aus dem großen Behälter gefüllt zu werden brauchen. Man erhält solche Eiskästen, wenn man zwei Tonnen oder Holzkästen von verschiedener Größe in einander steckt, die Zwischenräume mit Kohlenpulver oder Spreu ausfüllt, dem doppelten Deckel eine gleiche Ausfüllung und dem Apparat mehrere Abtheilungen zur Aufnahme des Eises und von Speisen, Früchten ꝛc. giebt. Aus diesen Kisten wird der tägliche Bedarf an Eis genommen und nebenbei noch eine Conservirung der Nahrungsmittel erreicht.

Salzmann's Eishütte besteht aus vierfachen Bretterwänden, welche je 6 Zoll von einander entfernt sind; der erste der Zwischenräume wird mit Asche, der dritte mit Sägespänen ausgefüllt und der mittlere bleibt leer. Ebenso ist das Eis mit drei Schichten bedeckt, auf welchen ein einfaches Bretterdach ruht. Das Haus, von dessen Wänden das Eis 6 bis 7 Zoll entfernt ist, steht 2 Fuß tief in der Erde; der mit Ziegeln gepflasterte Boden hat etwas Fall und am tiefsten Punkte führt ein luftdicht eingesetztes Rohr in ein mit Wasser gefülltes Faß, in welches das auf einem Roste liegende Eis abtropft. Eine solche einfache, sehr bewährt gefundene Eishütte kostet etwa 250 bis 300 fl. österr. — Newton beschreibt in Dingler's polyt. Journ. Bd. 105, S. 264 einen Eiskeller nebst Aufbewahrungsgemach für Früchte und Vegetabilien.

Seramont erforschte das Wärmeleitungsvermögen krystallinischer Körper und fand, daß nur die die Wärme gleichmäßig leiten, welche dem regulären System angehören, bei allen anderen richtet sich aber diese Eigenschaft nach der Lage der optischen Achse des Krystalls.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes ist größer oder geringer je nach seiner Dichtigkeit; je schwerer es ist, um so besser leitet es die Wärme, je leichter, um so unvollkommener. Die Pflanzen- und Thierfasern sind sehr schlechte Wärmeleiter; in welchem Verhältniß sie aber in dieser Hinsicht zu den Metallen u. s. w. stehen, ist wohl nicht zu ermitteln, da die Luft, welche sie in ihren Poren enthalten, einen zu großen Einfluß auf die Beobachtung ausüben würde, als daß diese auch nur einigermaßen genau ausfallen könnte.

Flüssigkeiten sind im Allgemeinen schlechte Wärmeleiter. Früher nahm man an, sie seien völlig unfähig, die Wärme durch Leitung fortzupflanzen; neuere Versuche beweisen indessen, daß ihnen dieses Vermögen dennoch, wenn auch nur in schwachem Grade, zukommt. Das geringe Wärmeleitungsvermögen des Wassers läßt sich leicht durch einfache Experimente zeigen. Wenn man den Hals einer Flasche A (Fig. 831), deren Boden abgesprengt ist, mit einem Kork verschließt und durch diesen eine Kugelröhre E gehen läßt, deren unterer Theil mit einer beliebigen Flüssigkeit gefüllt ist und die in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäß taucht, dann die Flasche zur Hälfte mit kaltem Wasser füllt und kochendes Wasser mit der Vorsicht darauf gießt, daß beide sich nicht vermischen können, so wird man

sehen, daß die Luft in der Kugel fast gar nicht ausgedehnt wird. Nähme dabei die Temperatur des Wassers nur um einige Grade zu, so würde dieses schon eine ziemlich bedeutende Vergrößerung des Volums der Luft hervorbringen, wie man leicht sehen kann, wenn man das kalte Wasser mittelst des Hebers D entfernt. Wenn man statt des kalten Wassers Quecksilber angewendet hätte, so würde der Einfluß der Wärme sofort sichtbar gewesen sein. Quecksilber ist daher ein besserer Leiter als Wasser. Man kann das Experiment noch auf einfachere Weise anstellen, wenn man Eisstücke und

Fig. 831.



kaltes Wasser in ein Glas bringt, diese durch ein Gewicht so beschwert, daß sie nicht in die Höhe steigen können, und dann mit derselben Vorsicht wie oben kochendes Wasser darauf gießt. Man erreicht dieses am einfachsten auf die Weise, daß man einen großen Kork auf das kalte Wasser legt; läßt man dann das siedende auf diesen fließen, so tritt kaum eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten ein; ist das letztere z. B. durch Lackmus blau gefärbt, so sieht man die Eisstücke in einer wasserhellen Flüssigkeit im unteren Theile, während unmittelbar darüber die Temperatur der blauen Flüssigkeit den Siedpunkt erreicht, ohne daß das Eis schmilzt.

Ein ganz anderes Verhalten tritt aber ein, wenn man die Flüssigkeit von unten erwärmt. Die kleinsten Theilchen derselben absorbiren dann die Wärme, werden dadurch ausgedehnt, specifisch leichter, steigen in die Höhe, verdrängen dort kältere Schichten, die ihrerseits wieder am Boden Wärme aufnehmen, in die Höhe steigen, so daß allmälig die ganze Flüssigkeit in Bewegung kommt, bis der Siedpunkt erreicht ist.

Die Wärme wird daher in Flüssigkeiten nicht durch Leitung fortgepflanzt, indem ein Theilchen dem anderen die Wärme mittheilt, nicht durch Strahlung, sondern durch Strömungen, welche durch Ausdehnung bedingt sind.

Das Aufsteigen erwärmter Wassermassen hat man zu verschiedenen praktischen Anwendungen benutzt, namentlich in neuerer Zeit zur Erwärmung von Wohnhäusern und größeren Gebäuden.

Das Wärmeleitungsvermögen der Gase ist, sowie das der Flüssigkeiten, sehr gering; die Wärme wird in ihnen ebenfalls durch Strömung fortgepflanzt und durch sie vertheilt. Um sich hiervon zu überzeugen, braucht man nur die Hand zuerst neben und dann in gleicher Entfernung über ein brennendes Licht zu halten; man wird im ersteren Falle nur eine geringe Temperaturerhöhung wahrnehmen, im letzteren aber die Wärme kaum ertragen können, da der größte Theil derselben durch aufsteigende Strömungen fortgeführt wird. Die Strömungen sind bei Gasen weit bedeutender als bei Flüssigkeiten, da ihr Volum durch die Wärme ungleich mehr als bei diesen vergrößert wird. Daher kommt es denn auch, daß ein niedriges Zimmer sich bedeutend leichter heizen läßt als ein hohes, die Wärme sammelt sich in den oberen Luftschichten und wird erst in den unteren bemerkbar, nachdem die oberen eine hohe Temperatur erlangt haben. Unsere Oefen und Schornsteine dienen dazu, einen starken Luftwechsel zu unterhalten, und verhindern die Ansammlung schlechter Luft in den Zimmern. Im Winter bei geschlossenen Thüren und Fenstern würde es nicht möglich sein, mit vielen Menschen in ein und demselben Raume längere Zeit zu verharren, wenn nicht ein ununterbrochener Wechsel der Luft stattfände. Im Ofen wird die Luft, welche zur Verbrennung gedient hat, erwärmt, steigt in dem Schornsteine in die Höhe, während andere Luft aus dem Zimmer nachdringt und ihrerseits wieder durch frische Luft von außen ersetzt wird. Der Schornstein wird selbst durch die heiße Luft erwärmt und vermehrt so den Zug, der auch noch fortdauert, nachdem das Feuer ausgebrannt ist; um ein zu rasches Erkalten zu vermeiden, schließt man dann den Schieber und schneidet somit die Verbindung mit dem Schornsteine ab. Der Zug kann nur stattfinden, wenn es der äußeren Luft möglich ist, die zu ersetzen, welche durch den Schornstein entweicht. In den meisten Fällen sind Spalten in Thüren und Fenstern in hinreichender Menge vorhanden, um einen steten Zufluß zu liefern; häufig sieht man aber, daß der Ofen raucht, daß die Gase nicht entweichen; man kann diesem manchmal abhelfen, indem man die Thür öffnet, d. h. der äußeren Luft den Zutritt gestattet.

Bei der später zu erwähnenden Luftheizung der Zimmer läßt man sich erwärmte Luft mit der Zimmerluft mengen.

Die Phänomene der Winde und Stürme werden durch ungleiche Ausdehnung der Luft an verschiedenen Stellen der Atmosphäre bedingt. Am Aequator, wo der Einfluß der Sonnenstrahlen am größten ist, findet ein aufwärts steigender Strom Statt, die kalte Luft muß daher von den übrigen Theilen der Erde dorthin geschafft werden, um die erwärmte zu ersetzen. Näher auf diese Naturerscheinungen einzugehen, ist hier nicht möglich, ihre Beschreibung gehört den Lehrbüchern der Meteorologie.

Man kann, wie wir schon oben angeführt haben, im Allgemeinen annehmen, daß die Luft, die Gase, das Wasser und alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme des

Quecksilbers, schlechte Wärmeleiter seien, obgleich sie auf die beschriebene Weise die Wärme leicht aufnehmen. Obgleich bei einer brennenden Kerze die größte Menge der Wärme in aufwärts steigender Richtung fortgeführt wird, so bemerkt man doch, wenn man die Hand oder ein Thermometer neben dieselbe bringt, eine gewisse Temperaturzunahme. Hieraus geht hervor, daß die Luft, obgleich sie selbst die Wärme kaum leitet, dennoch ihren Durchgang gestattet, ohne selbst wesentlich erwärmt zu werden. Ebenso verhalten sich alle Gase und Flüssigkeiten. Die ganze Wärmemenge, welche die Erde von der Sonne erhält, — deren Betrag, nach Faraday's Berechnungen, bei der durchschnittlichen Jahrestemperatur auf jeden Morgen Land bei London der Wärme gleichkommt, welche durch die Verbrennung von 60 Sack Kohlen erzeugt wird — durchdringt daher den Raum von 21 Millionen Meilen, ohne daß die Atmosphäre merklich davon erwärmt würde; erst nachdem sie die Oberfläche der Erde erreicht hat und von dieser absorbirt und reflectirt wird, ist ihr Einfluß spürbar. Wenn man eine glühende Metallkugel in einen Raum bringt, so wird sie allmälig erkalten; man bemerkt die Temperaturzunahme aber nur, wenn man der Kugel einen Körper nähert, welcher die Wärme absorbiren kann, die zwischen diesem und der Kugel befindliche Luftschicht ist nur sehr gelinde oder kaum erwärmt. Die Wärme der Sonne und der glühenden Kugel wird daher nicht geleitet, sondern vertheilt sich durch Strahlung. Die Wärmestrahlen gehen in geraden Linien vom Mittelpunkte aus und verharren in dieser Richtung, bis sie einen Körper treffen, der sie absorbirt. Um zu beweisen, daß die Fortpflanzung der Wärme nicht durch Leitung, sondern durch Strahlung geschieht, braucht man nur einen erhitzten Körper in einen luftleeren Raum zu bringen, man wird finden, daß er in diesem Falle selbst rascher erkaltet, als wenn er von Luft umgeben wäre.

Die Zeit, welche ein erwärmter Körper zum Abkühlen bedarf, bezeichnet sein Strahlungsvermögen. Leslie fand, daß dieses mehr von der Beschaffenheit seiner Oberfläche als den sonstigen Eigenschaften abhängig sei. Er nahm eine hohle Kugel von polirtem Zinn, füllte sie mit Wasser von bestimmter Temperatur und ließ dieses bis zu einem gewissen Punkte erkalten; die Zeit, welche dazu erforderlich war, betrug 156 Minuten. Als er dasselbe Experiment wiederholte, die Kugel vorher aber mit Lampenruß schwärzte, fiel das Thermometer um dieselbe Anzahl Grade, aber es hatte denselben Punkt schon in 81 Minuten erreicht — das Strahlungsvermögen war daher durch die Veränderung der Oberfläche verdoppelt. Rumford bestätigte diese Erfahrung durch einen anderen Versuch. Er wandte zwei Cylinder von Messingblech an, der eine hatte eine blanke Oberfläche, der andere war mit Leinwand überzogen; beide mit siedendem Wasser gefüllt, wurden sich selbst überlassen. Die Temperatur des mit Leinen bekleideten Cylinders sank um 10° F. ($5^5/_9$° C.) in $36^1/_2$ Minuten, während der andere erst nach 55 Minuten dieselbe Wärmeabnahme zeigte. Es geht daraus hervor, daß sich Flüssigkeiten in möglichst blanken Gefäßen länger warm erhalten, als in solchen, deren Oberfläche mit Ruß bedeckt ist.

Das Strahlungsvermögen verschiedener Körper kann man auf die Weise erforschen, daß man die warme Oberfläche mit den zu untersuchenden Substanzen bedeckt und dann die Zeit bestimmt, welche erforderlich ist, um den Gegenstand um eine gewisse Anzahl Grade erkalten zu lassen, oder indem man die von der Oberfläche ausgehenden Wärmestrahlen sammelt und die durch sie bewirkte Temperaturerhöhung mittelst eines genauen Thermometers beobachtet. Man fand, daß der Lampenruß das größte Strahlungsvermögen besitzt, und nannte dieses 100, um andere Körper damit vergleichen zu können. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Lampenruß	100
Schreibpapier	98
Harz	96
Siegellack	95
Glas (Crown Glass)	90
Tusche	88
Eis	85
Leim und Mennige	80
Graphit	75
Angelaufenes Blei	45
Polirtes Blei	19
Polirtes verzinntes Eisenblech, Gold, Silber, Kupfer	12

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß eine mit Lampen- oder Kienruß geschwärzte Oberfläche eines Metallgefäßes in derselben Zeit acht Mal so viel Wärme ausstrahlt, als wenn sie blank gehalten ist. Das Strahlungsvermögen der Metalle wird vermehrt, wenn sie mit einer dünnen Schicht von Oxyd überzogen sind; polirtes Blei hält die Wärme $2^1/_2$ Mal so lange zurück, als angelaufenes, zur Erhöhung der Wärmeausstrahlung dient der Graphitanstrich der Stubenöfen. Die glänzende Oberfläche bewirkt aber nur bei den Metallen eine geringe Strahlung, denn Glas und Porzellan entsenden die Wärmestrahlen sehr rasch, obgleich ihre Oberfläche völlig glänzend ist. Das Strahlungsvermögen wird nur durch die Oberfläche bedingt und nicht durch die unter dieser liegenden Körper; denn wenn man ein Porzellangefäß nur schwach vergoldet, so verhält es sich in jeder Beziehung wie ein goldenes. Die meisten organischen Stoffe, wie Holz, Gräser, Haare, Wolle ꝛc., besitzen eine große Fähigkeit, Wärmestrahlen einzusaugen und wieder auszusenden, in Folge dessen sie leicht bethauen, indem sie durch die Ausstrahlung gegen den heiteren nächtlichen Himmel sich selbst und die nächst umgebende Luftschicht unter den Thaupunkt abkühlen.

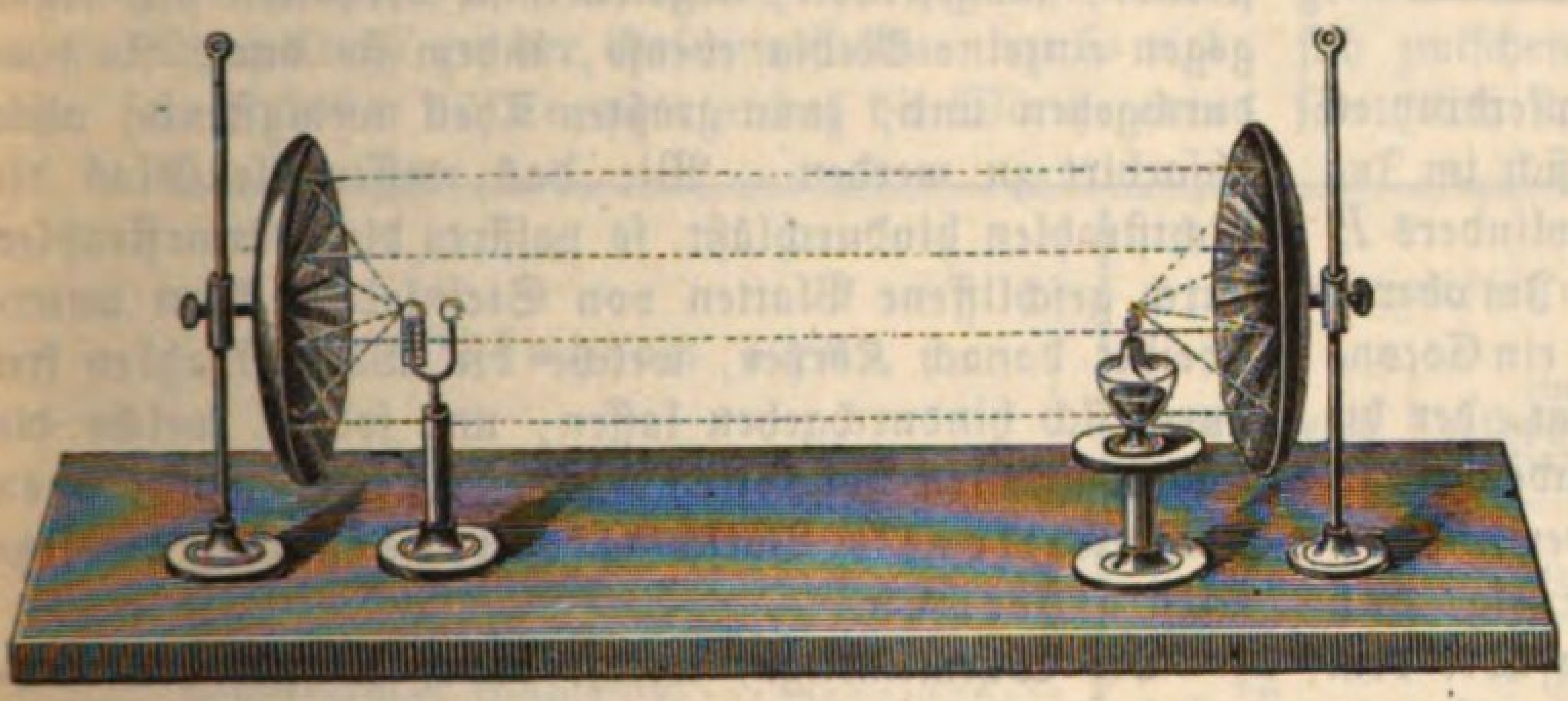
Im Allgemeinen hängt die Abkühlung eines Körpers, unter sonst gleichen Umständen, von der Temperaturdifferenz, welche zwischen ihm und der umgebenden Luft besteht, ab. Wasser erkaltet in demselben Gefäße weit rascher von 100 bis 90 Grad, als von 30 auf 20 Grad. Dulong und Petit fanden, daß das Verhältniß der Abkühlung sich nach dem Zustande des den warmen Körper umgebenden Mediums richtet; sie beobachteten bei Experimenten im luftleeren Raume, daß die Wärme in geometrischer Progression ausgestrahlt werde, wenn sie in arithmetischer Progression zugeführt wird.

Die Strahlen der Wärme werden absorbirt, reflectirt oder durchgelassen, je nach der Natur der Körper,

mit welchen sie in Berührung kommt; die Absorption, Reflection oder das Durchlassen werden in jedem einzelnen Falle durch besondere Gesetze bedingt. Polirte Metalloberflächen reflectiren die größte Anzahl der Wärmestrahlen, welche auf sie fallen. Die Reflection der Wärmestrahlen folgt demselben Gesetz wie die der Lichtstrahlen. Der Einfallswinkel ist demnach gleich dem Reflectionswinkel, der Strahl, welcher auf die Metallplatte fällt, liegt mit dem reflectirten Strahl in einer und derselben Ebene. Wenn man daher eine brennende Lampe oder ein Licht in dem Focus eines Brennspiegels aufstellt, so werden die Wärmestrahlen von diesem reflectirt, können in einem zweiten Spiegel in einiger Entfernung gesammelt und durch diesen wieder reflectirt werden; man wird daher ihren Effect in dem Focus des zweiten Spiegels beobachten und ihre Quantität durch ein empfindliches Thermometer bestimmen können.

Dieser Methode bedienten sich Leslie, Melloni u. A. bei ihren Untersuchungen über die Wärme. Die Einrichtung der Apparate geht aus beistehender Zeichnung, Fig. 832, hervor; die Richtung der Wärme-

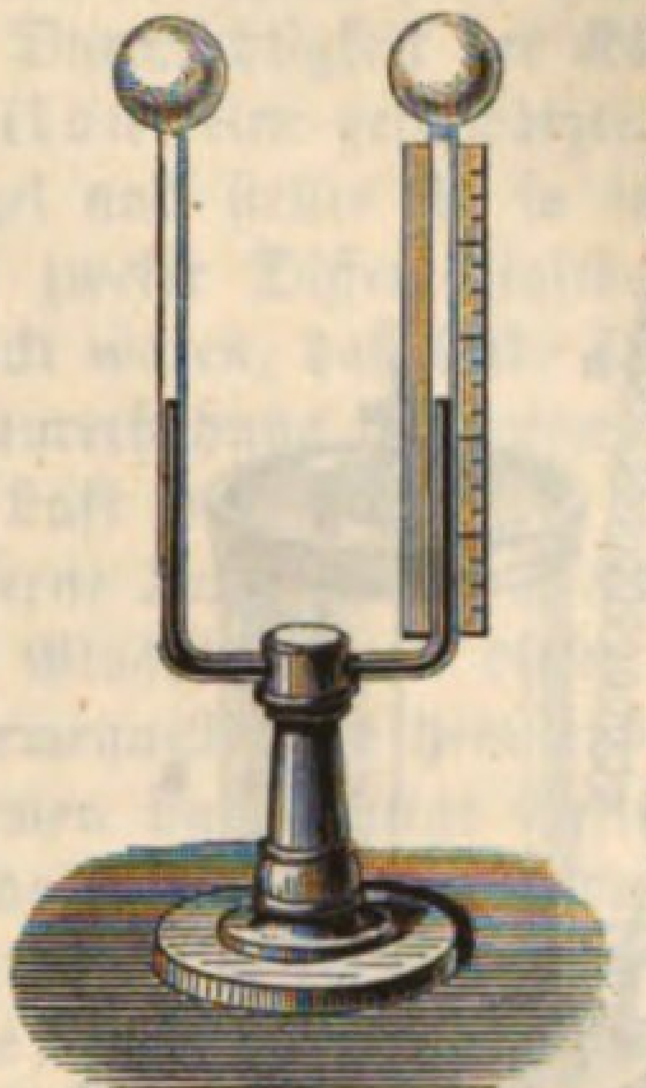
Fig. 832.



strahlen ist durch die punktirten Linien angedeutet. Die metallenen Brennspiegel absorbiren, sobald ihre Oberfläche hinreichend polirt ist, nur wenig Wärme, sondern reflectiren sie in der angedeuteten Weise. Nur wenn die Reflection unvollkommen ist, also wenn die Oberfläche nicht aus Metall besteht, oder wenn sie mit anderen Körpern bedeckt ist, findet eine Erwärmung der Spiegel Statt. Würden daher die Reflectoren aus Glas statt aus Metall angefertigt, so würde nur eine geringe Menge Wärme reflectirt werden, da das Glas die Wärmestrahlen absorbirt; überzieht man das Glas aber mit einer dünnen Schicht von Silber, Gold oder einem anderen Metall, so erhält es alle Eigenschaften des Metallspiegels und reflectirt die Wärmestrahlen wie dieser. Leslie fand, daß das Reflectionsvermögen, sowie das der Strahlung von der Oberfläche abhänge, und daß die Eigenschaften, welche die Strahlung verhindern, die Reflection befördern. Blanke Metallflächen, welche die Wärme nur langsam ausstrahlen lassen, reflectiren die Strahlen sehr leicht.

Zur Bestimmung der Temperaturerhöhung, welche durch reflectirte Wärmestrahlen bewirkt wird, reichen häufig unsere gewöhnlichen Thermometer nicht aus; um diese zu messen, bedient man sich entweder des Differenzialthermometers oder der thermoelektrischen Säule. Das erstere ist in Fig. 833 dargestellt; es wurde von Leslie construirt und ist nach ihm benannt worden.

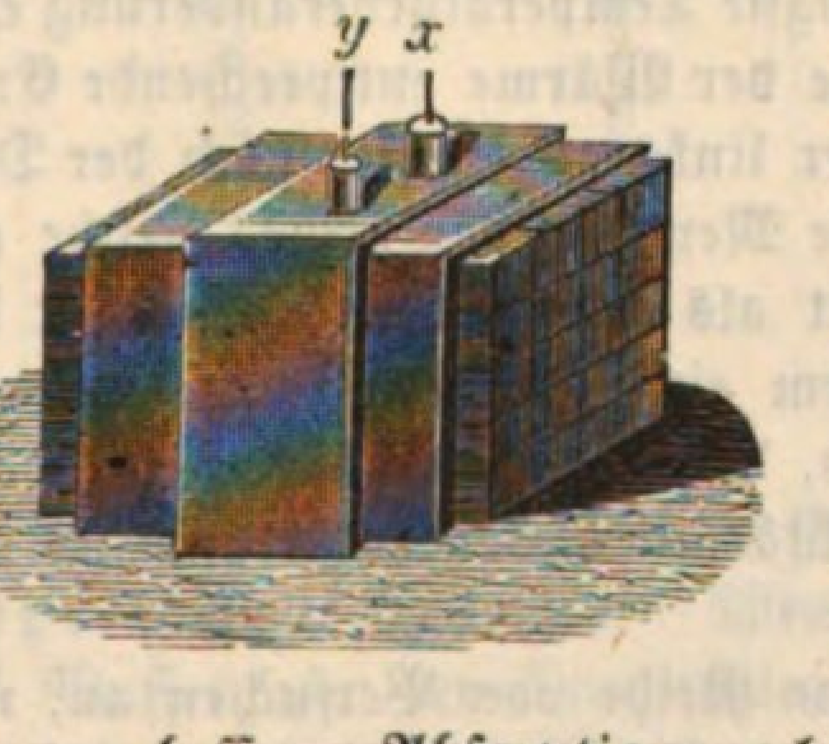
Fig. 833.



Es besteht aus zwei Kugeln, die durch eine zweimal gebogene Röhre verbunden sind; in letzterer ist eine geringe Menge einer gefärbten Flüssigkeit enthalten. Sobald man die eine der Kugeln erwärmt, dehnt sich die darin enthaltene Luft aus und treibt die Flüssigkeit in der Röhre in der Richtung der anderen Kugel fort, so daß man das Volum der Ausdehnung an der Scala ablesen kann. Dieses Instrument kann natürlich nicht dazu dienen, Temperaturveränderungen in dem umgebenden Medium anzuzeigen, da diese die Luft gleichmäßig in beiden Kugeln ausdehnen; aber wenn eine Kugel einer Wärmequelle ausgesetzt wird, welche die andere nicht erreicht, wie z. B. im Focus eines Brennspiegels, so wird die Differenz der Temperaturen der beiden Kugeln sofort durch ein Steigen der Flüssigkeit in der Richtung der kälteren nachgewiesen.

Zu noch feineren Wärmemessungen dient die thermoelektrische Säule oder Melloni's Thermomultiplicator. Sie ist in Fig. 834 dargestellt und besteht aus einer Anzahl Stäbchen von Antimon und Wismuth. Diese sind so zusammengelöthet, daß stets das eine Antimonstäbchen mit dem Wismuthstäbchen des nächsten Elements verbunden ist; das Wismuth des ersten Elements ist mit dem Pole x, das Antimon des

Fig. 834.



letzten Elements mit dem Pole y in Berührung; das Ganze, sowie die einzelnen Elemente sind auf eine passende Weise, z. B. durch Guttapercha, isolirt und werden durch eine Metallhülse zusammengehalten. Erwärmt man nun die eine Seite, die zur besseren Absorption noch mit Kienruß geschwärzt ist, so entsteht ein elektrischer Strom, der wahrgenommen werden kann, sobald man die Pole einer Magnetnadel nähert. Je größer die Temperaturdifferenz an den beiden Seiten der kleinen Batterie ist, um so größer ist die Menge der freiwerdenden Elektricität, um so größer ist die Ablenkung der Magnetnadel. Die Wirkung des Stromes kann man bedeutend verstärken, indem man ihn durch einen langen gewundenen Draht um eine compensirte Magnetnadel gehen läßt. Dazu ist der in Fig. 835 dargestellte Apparat bestimmt. Die Wärmestrahlen werden in dem conischen Theile b gesammelt,

sie wirken dann auf die bei A befindliche Batterie. Die Pole x und y sind mit den Enden g und h eines lan-

Fig. 835.

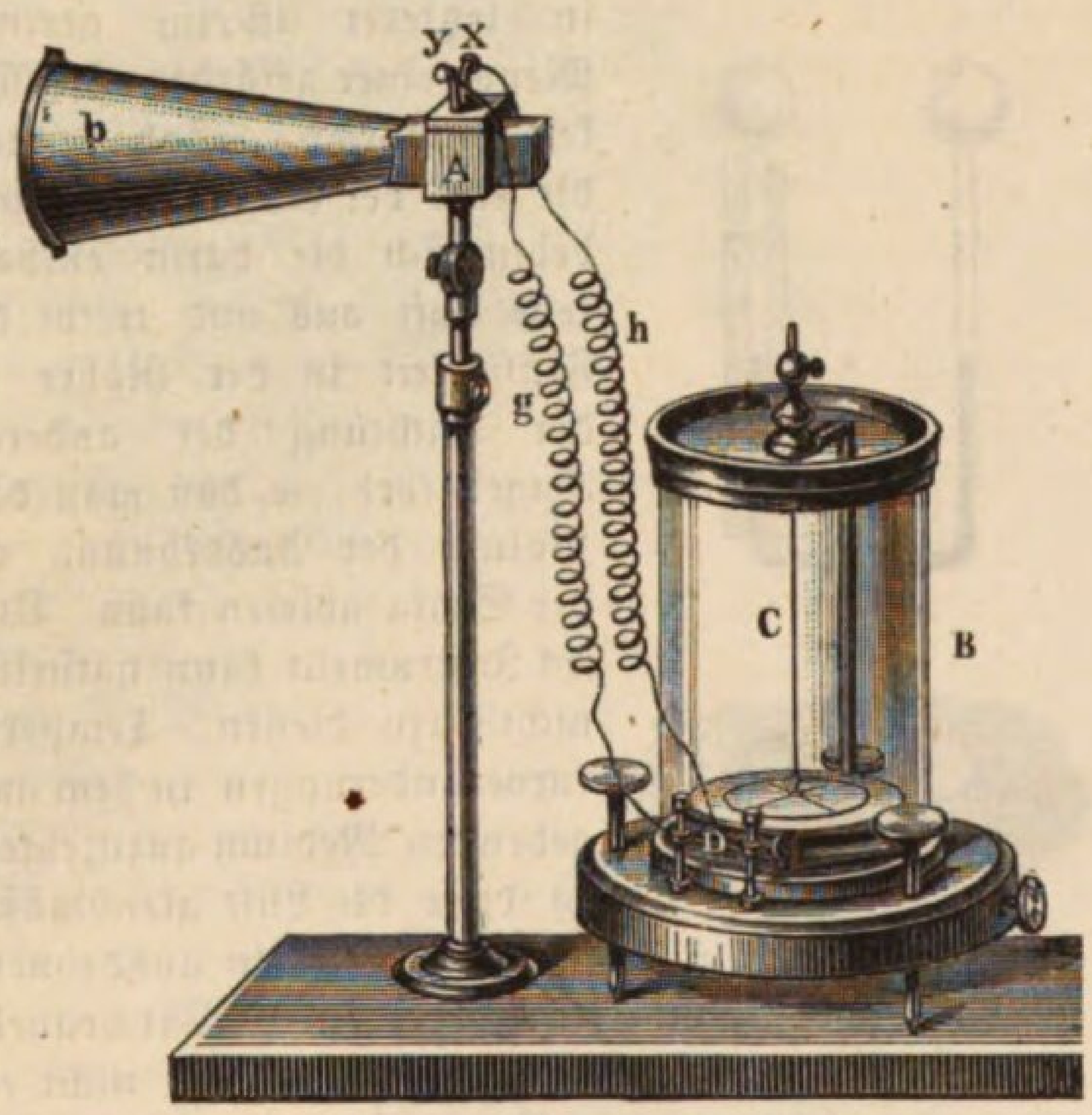
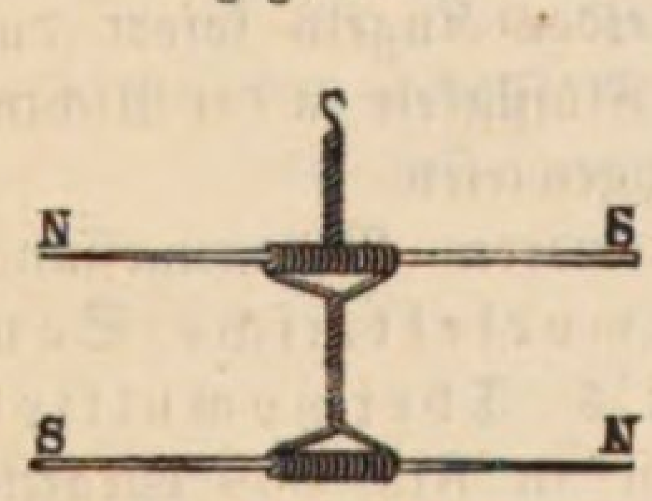


Fig. 836.



gen isolirten Kupferdrahtes verbunden, der sich im Innern des Glascylinders B bei D befindet. Im oberen Theile von B ist ein Coconfaden C befestigt, der die beiden Magnetnadeln trägt. Diese sind so über einander angebracht, wie Fig. 836 zeigt, nämlich so, daß der Nordpol der einen über dem Südpol der anderen befindlich ist. Die untere der Nadeln schwebt frei zwischen der Spirale, die obere hängt über einer Scheibe, auf welcher ein in Grade und Bruchtheile derselben getheilter Kreis gezeichnet ist. Beim Beginn eines Versuchs notirt man den Stand der Nadeln; tritt dann die geringste Temperaturveränderung ein, so werden diese um eine der Wärme entsprechende Entfernung nach rechts oder links abgelenkt; nach der Differenz bestimmt man die Menge der Wärme, welche ein Körper mehr ausstrahlt als der andere. Beträgt die Ablenkung z. B. in dem einen Falle 10, im anderen 20 Grade, so weiß man, daß der eine Körper eine doppelt so große Menge Wärme ausgestrahlt hat als der andere.

Melloni stellte eine Reihe von Versuchen an, um die Absorptionsfähigkeit verschiedener Körper zu bestimmen. Er wandte verschiedene Wärmequellen von verschiedener Intensität an und stellte ein Differenzialthermometer, dessen eine Kugel mit Kienruß bedeckt war, in solchen Entfernungen von der Wärmequelle auf, daß die Flüssigkeit in dem Rohre stets dieselbe Temperatur anzeigte. Die Abstände wurden jedesmal gemessen und notirt. Darauf wurde der Ueberzug von Kienruß entfernt, mit anderen Substanzen vertauscht und darauf dieselben Experimente wiederholt. Die Resultate ergaben eine große Verschiedenheit. Wenn die Kugel mit Bleiweiß überzogen und den Strahlen einer Oellampe ausgesetzt war, so blieb der Stand der Flüssigkeit constant in einer Entfernung, die durch 53 ausgedrückt werden mag; nahm man statt der Lampe einen rothglühenden Platindraht, so war die Entfernung 56, mit einer heißen Kupferplatte 89 und mit einem Gefäß mit siedendem Wasser 100. In allen vorhergehenden Fällen zeigt die schwarze Kugel 100. Die folgenden Zahlen zeigen das Absorptionsvermögen verschiedener Körper, nach obigen Versuchen zusammengestellt:

Thermometerkugel, überzogen mit:	Strahlen einer frei brennenden Lampe.	Glühendes Platin.	Kupferblech von 400°.	Gefäß mit siedendem Wasser.
Kienruß	100	100	100	100
Bleiweiß	53	56	89	100
Hausenblase ..	52	54	84	91
Tusche	96	95	87	85
Schellack	43	47	70	72
polirtem Metall	14	13,5	13	13

Die Wärmestrahlen haben große Aehnlichkeit mit den Lichtstrahlen; sie werden wie diese absorbirt, reflectirt, ausgestrahlt, abgelenkt, sie verhalten sich sogar gegen einzelne Media ebenso, indem sie durch sie hindurchgehen und, zum größten Theil wenigstens, ohne absorbirt zu werden. Wie das wasserhelle Glas die Lichtstrahlen hindurchläßt, so passiren die Wärmestrahlen durch geschliffene Platten von Steinsalz. Man unterscheidet danach Körper, welche die Wärmestrahlen frei durch sich hindurchgehen lassen, und solche, welche die Wärmestrahlen absorbiren. Die ersteren nennt man nach Melloni's Vorschlag diatherman, die letzteren atherman.

Die Wärmemenge, welche durch Körper hindurchgelassen wird, bestimmt man mit Hülfe des oben beschriebenen Thermomultiplicators. Man bringt irgend einen Körper, den man lange auf ein und derselben Temperatur erhalten kann, in einer solchen Entfernung von dem Conus an, daß die Strahlen eine beliebige Ablenkung der Magnetnadel verursachen. So lange die Anzahl der Strahlen, welche von der Wärmequelle ausgesendet werden, unverändert bleibt, wird die Ablenkung der Nadel constant sein. Sobald aber ein Körper zwischen die Wärmequelle, die wir uns hier als eine Lampe vorstellen wollen, kommt und einen Theil der Strahlen aufnimmt, wird die Nadel um ein Entsprechendes zurückgehen, da ja die Temperatur und somit der elektrische Strom abnimmt. Wir wollen annehmen, man habe den Apparat so aufgestellt, daß die Nadeln im Zustande der Ruhe den Nullpunkt des Kreises zeigten, daß die Ablenkung durch die Strahlen der Oellampe 30° betrüge, daß sie aber, nachdem zwischen Lampe und Conus ein beliebiger Körper aufgestellt war, nur noch 15° anzeigte. Daraus würde hervorgehen, daß die Hälfte der Wärmestrahlen aufgehalten, die Hälfte aber durch diesen Körper hindurchgegangen sei. Nimmt man an, daß die Ablenkung um 30° von 100 Strahlen bewirkt sei, so würden 15° 50 durchgehende Strahlen nachweisen.

Das Steinsalz ist der vollkommenste diathermane Körper, den wir kennen, von 100 Strahlen passiren 92

ungehindert durch ihn, gleichviel, ob die Platten $1/_{12}$ oder 2 bis 3 Zoll stark sind. Aber auch der Rest wird nicht absorbirt, er wird von der Platte reflectirt und entzieht sich so der Beobachtung. Manchmal werden die Wärmestrahlen, welche durch eine Platte gegangen sind, von einer zweiten von demselben Material verringert; manchmal werden die Strahlen, nachdem sie durch eine Platte von einem diathermanen Körper passirt, von einer zweiten, die ebenfalls diatherman ist, aber aus einem anderen Material besteht, aufgenommen. Melloni fand für den ersteren Fall, daß eine zweite Glasplatte Wärmestrahlen absorbire, welche die erste durchgelassen hatte, aber bei weitem nicht mehr in derselben Menge, wie die erste, die dritte weniger als die zweite. Von 1000 Wärmestrahlen wurden 451 gebunden, indem sie durch vier Glasplatten von derselben Stärke fielen, davon absorbirte:

die erste Platte	381
die zweite Platte	43
die dritte Platte	18
die vierte Platte	9

Delaroche fand, daß die Anzahl der Wärmestrahlen, welche durch eine Glasplatte durchgelassen werden, im Verhältniß zu der Gesammtsumme um so viel größer sei, je höher die Temperatur des die Wärme entsendenden Körpers ist. Von einem auf 83° erwärmten Körper gehen $1/_{40}$ der Strahlen durch; wird die Temperatur auf 180° gesteigert, so zeigt die Nadel $1/_{16}$, bei 500° $1/_4$ der Gesammtstrahlenmenge an.

Um nachzuweisen, daß der Diathermanismus von der Durchsichtigkeit der Körper unabhängig sei, nahm Melloni eine geschwärzte, auf 200° erwärmte kupferne Kugel und stellte sie so in die Mitte zwischen die Kugeln zweier Differenzialthermometer, die mit Kienruß bedeckt waren, daß beide Thermometer eine gleiche Temperaturerhöhung anzeigten, und notirte die Ausdehnung der Luft der Kugeln. Indem er dann zwischen die kupferne Kugel und die Kugel des einen Thermometers eine Glasplatte und dieser gegenüber, also zwischen der Wärmequelle und dem anderen Thermometer eine vollkommen durchsichtige Steinsalzplatte brachte, bemerkte er, daß die Temperatur der ersten Kugel bedeutend fiel, während die der zweiten sich nur unbedeutend veränderte, da die Glasplatte eine große Menge Wärmestrahlen absorbirte, die ungehindert durch das Steinsalz hindurchgehen konnte.

Die Resultate der Versuche Melloni's sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Platten, welche sich zwischen Wärmequelle und Conus befinden, waren sämmtlich 2,6 Millim. stark.

Platten von	Transmission von 100 Wärmestrahlen			
	einer freibrennenden Lampe.	eines rothglühenden Platindrahts.	eines Kupferblechs von 400°.	eines Messingblechs von 100°.
Farblosem Steinsalz	92	92	92	92
Gelbem sicilianischen Schwefel	74	77	60	54
Wasserhellem Flußspath	72	69	42	33
Trübem Bergkrystall	65	65	65	65
Beryll	54	23	13	0
Flintglas	67	—	—	—
Spiegelglas	39	24	6	0
Kalkspath von Island	39	28	6	0
Farblosem Bergkrystall	38	28	6	0
Bräunlichem Bergkrystall	37	28	6	0
Dunkelgrünem Turmalin	18	6	3	0
Citronensäure	11	2	0	0
Alaun	9	2	0	0
Farblosem krystallisirten Zucker	8	1	0	0
Gewöhnlichem Flußspath	8	6	4	3
Wasserhellem Eis	6	0	0	0

Die Differenz der Licht- und Wärmestrahlen zeigt sich beim Kupfervitriol am deutlichsten. Dieser absorbirt im krystallisirten Zustande die Strahlen des Spectrums, mit Ausnahme der blauen, die Wärmestrahlen werden aber sämmtlich verhindert, durch ihn zu passiren.

Die Wärmestrahlen werden auch von den Gasen in verschiedenem Grade absorbirt; Wasserdampf erhöht deren Absorptionsvermögen bedeutend.

Specifische Wärme. Verschiedene Körper haben verschiedene Wärmecapacitäten oder mit anderen Worten, ein Körper wird durch dieselbe Wärmemenge mehr oder weniger erwärmt werden, als ein anderer. Um auf dieselbe Temperatur wie dieser zu gelangen, muß er eine größere Menge von Wärme aufnehmen; die Quantität der Wärme, welche dazu erforderlich ist, nennt man die specifische Wärme. Wenn man ein Gewichtstheil Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft mit einem Gewichtstheil wärmeren Wassers mischt, so wird die Temperatur der Mischung das Mittel der beiden vorigen Temperaturen sein. Fügt man aber statt der zweiten Menge Wasser ein gleiches Gewicht Quecksilber oder Oel hinzu, so erhält das Wasser eine andere Wärme. Mischt man ein Gewichtstheil Wasser von 15° und ein Gewichtstheil Quecksilber von 60°, so würde die Temperatur nachher, wenn beide gleiche specifische Wärme hätten, $37\frac{1}{2}$° sein, statt dessen zeigt das Thermometer aber nur 30° an. Mischt man ein Volum Quecksilber von $4\frac{4}{9}$° mit einem Volum Wasser von $68\frac{8}{9}$°, so wird die Temperatur des letzteren

um $2^5/_9$° reducirt, während die des Quecksilbers auf $66^3/_9$° steigt. Jeder Grad, um den die Temperatur des Wassers sich abkühlt, ist daher hinreichend, um ein gleiches Volum Quecksilber um 24,22° zu erhöhen. Nimmt man die Wärmecapacität des Wassers gleich 1 an, so wird die des Quecksilbers gleich 0,033 sein.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme oder der Wärmecapacität eines Körpers hat man sehr verschiedene Methoden angewendet. Die eben beschriebene wurde von Dalton, Wilke, Crawford, Kirwan und Anderen befolgt, während Delaroche, Berard, Neumann und Regnault gleiche Gewichte von verschiedenen Körpern in ein und dasselbe Medium brachten und beobachteten, wie lange Zeit erforderlich war, um sie um eine gewisse Temperatur erkalten zu lassen oder umgekehrt, um wie viel Grade sie in gleicher Zeit erkalteten. Die Differenz zeigte die Wärmecapacität an und aus jener ließ sich diese berechnen. Lavoisier und Laplace versuchten, ein möglichst genaues Resultat zu erhalten, indem sie bestimmten, wie viel Eis in Wasser verwandelt würde, wenn man einen Körper von bekannter Temperatur und Gewicht in diesem auf 0° erkalten ließ.

Diese Methode kann aber keine absolut genauen Resultate geben, da die Eisstückchen einen Theil des Wassers zurückhalten, so daß man nicht die ganze Menge desselben messen kann. Dulong und Petit leiteten ihre Versuche auf die Weise, daß sie gleich große und gleich erwärmte Sphären erkalten ließen und die Zeit beobachteten, welche erforderlich war, um ihre Temperatur bis zu einem bestimmten Punkte der Scala kommen zu lassen.

Namen der Substanzen.	Spec. Wärme. Wasser = 1.	Atomgewicht. Sauerstoff = 100.	Product.	Atomgewicht. Wasserstoff = 1.	Product
Antimon	0,05077	806,45	40,944	129	6,5493
Arsen	0,0814	470,04	38,261	75	6,1050
Blei	0,0314	1294,5	40,647	103,7	3,2562
Cadmium	0,05669	696,77	39,502	56	3,1746
Eis	0,5130				
Eisen	0,11379	339,21	38,597	28	3,1861
Glas	0,1976				
Gold	0,03244	1243,0	40,328	197	6,3907
Jod	0,05412	798,75	42,703	127,1	6,8712
Iridium	0,0368	1232,08	45,400	99	3,6432
Kobalt	0,10696	368,99	39,468	29,5	3,1554
Kohlenstoff, als:					
Diamant	0,1469				
Graphit (natürlich)	0,2019				
Graphit (künstlich)	0,1970				
Holzkohle (stark geglüht)	0,2415				
Thierkohle	0,2608				
Kohks — aus Gasretorten	0,2023				
Kohks — aus Anthracit mit 3 Proc. Asche	0,2017				
Kohks — aus Cannelkohle mit 4 bis 5 Proc. Asche	0,20307				
Kupfer	0,09515	395,70	37,849	31,7	3,0162
Mangan — kohlenstoffhaltig	0,1414				
Molybdän	0,0722	575,80	41,573	46	6,1212
Nickel	0,10863	369,68	40,160	29,6	3,2154
Palladium	0,05927	665,90	39,468	53,3	3,1591
Platin	0,03243	1233,5	39,993	98,7	3,2008
Phosphor	0,1887	200	37,740	31 32	6,0384 5,8497
Quecksilber	0,0333	1250	41,625	100	3,3300
Schwefel	0,20259	201,17	40,754	16	3,2404
Selen	0,0837	494,58	41,403	39,5	3,2901
Silber	0,05701	675,80	38,527	108,1	6,1629
Tellur	0,05155	801,76	41,549	64,2	3,3095
Uran	0,0619	750	46,425	60	3,7140
Wismuth	0,03084	1330,4	41,028	213	6,5689
Wolfram	0,0364	1150	41,860	95	3,4580
Zink	0,09555	403,23	38,597	32,6	3,1149
Zinn	0,05623	735,29	41,345	58	3,2613

Die Wärmecapacität der Körper bezeichnet man als relative und specifische Wärme und giebt ihr den ersteren Namen, wenn man die Beobachtungen dem Volum nach, den letzteren, wenn man sie dem Gewicht nach anstellt.

Die specifische Wärme steht in einem eigenthümlichen Verhältniß zu dem Atomgewicht der Elemente; multiplicirt man nämlich beide, so ist das Product in allen Fällen nahezu gleich. Dieses Gesetz wurde zuerst von Dulong und Petit*) aufgestellt, die Richtigkeit desselben aber vielfach bestritten, bis es durch neuere

*) G. Schmidt hat neuerdings dem Dulong-Petit'schen Gesetze der Atomwärme eine Form gegeben, welche der Wahrheit ziemlich nahe kommt. Siehe Civilingenieur 1866, Bd. 12, S. 47.

Untersuchungen von Regnault festgestellt wurde. Ist auch bis jetzt noch keine absolute Gleichheit gefunden, so ist dieses wohl dadurch zu erklären, daß die Atomgewichtsbestimmungen noch nicht ganz genau sind; es vergeht ja kaum ein Jahr, in welchem nicht das eine oder andere mehr oder weniger verändert wird. Regnault nahm das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 und die Aequivalente des Antimon, Arsen, Gold, Jod, Molybdän, Phosphor, Silber und Wismuth nur halb so hoch, wie es jetzt geschieht; dividirt man aber in diesem Falle die Producte durch 2, so stellt sich die Gleichheit heraus. In der vorstehenden Tabelle (S. 107 u. 108) sind die von Regnault beobachteten specifischen Wärmen in der zweiten Spalte angegeben. In der dritten und vierten Spalte sind Regnault's Atomgewichte und deren Producte, in der fünften und sechsten die jetzt üblichen Atomgewichte, Wasserstoff = 1 und deren Producte aufgeführt.

Die Kohle zeigt in diesen Versuchen ein auffallendes Abweichen von dem Gesetze. Die Holzkohle wurde vorher mit Säuren behandelt, um ihr den Aschengehalt zu entziehen, und dann stark geglüht. Die thierische Kohle wurde eben so behandelt, enthielt aber trotzdem noch eine bedeutende Menge Asche. Der künstliche Graphit stammte aus einem Hochofen und wurde ebenfalls mit Säuren gewaschen. Regnault glaubt die Anomalie im Verhalten der Kohle dadurch zu erklären, daß ihre specifische Wärme in ihren Verbindungen eine andere als im freien Zustande sein müsse.

Der Phosphor stimmt, wenn man sein Atomgewicht zu 32 annimmt, vollkommen mit dem Gesetz überein, bei dem neueren, von Schrötter bestimmten Atomgewicht, 31, giebt er aber eine ziemlich bedeutende Abweichung. Bei allen übrigen Körpern ist die Uebereinstimmung indessen so groß, daß an der Richtigkeit des Gesetzes wohl nicht mehr gezweifelt werden kann.

Die specifische Wärme der Körper varirt nach dem Grade ihrer Ausdehnung oder, in anderen Worten, nach der Veränderung des Abstands ihrer kleinsten Theilchen. Eine auf mechanischem Wege bewirkte Compression, die hinreichend stark ist, eine bleibende Veränderung der Dichtigkeit der Körper hervorzubringen, ist mit einer Abnahme der specifischen Wärme verbunden. Regnault fand die specifische Wärme eines Stückes weichen Kupfers in einem Versuch = 0,0951, in einem anderen Versuche = 0,0945. Nachdem die Lage der Atome durch Hämmern verändert war, nahm die Wärmecapacität ab und betrug nur noch 0,0933—0,0936. Als er aber den ursprünglichen Zustand durch Ausglühen und allmäliges Abkühlen wieder herstellte, stieg die specifische Wärme wieder auf 0,09493 und in einem zweiten Versuch auf 0,09479.

Dieselbe Abnahme der specifischen Wärme zeigt sich auch bei Gasen und Flüssigkeiten; comprimirt man erstere plötzlich, so nimmt ihre Wärmecapacität so weit ab, daß der freiwerdende Ueberschuß der Wärme hinreicht, um leicht verbrennbare Körper zu entzünden.

Das Umgekehrte findet Statt, wenn man Gase ausdehnt, indem man den auf ihnen lastenden Druck verringert; die Zunahme der specifischen Wärme wird um so mehr vergrößert, je geringer der Druck wird.

Dulong hat das Gesetz aufgestellt, daß gleiche Volumina verschiedener Gase gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gleiche Mengen von Wärme binden oder freilassen, wenn sie um einen gleichen Bruchtheil ihres Volums ausgedehnt oder zusammengedrückt werden. Die mechanische Wärmetheorie*) ist auf dieses Gesetz mit basirt. Seit man annimmt, daß das Wesen der Wärme in einer schwingenden Bewegung kleinster Theilchen bestehe, hat man die Arbeit zu berechnen gesucht, welche zur Hervorbringung dieser Vibrationsbewegung nöthig ist. Die Beziehungen nun festzustellen, welche zwischen Arbeit und erzeugter Wärme (Vibrationsbewegung) und umgekehrt stattfinden, und dieselben auf die verschiedenen Wärmeerscheinungen anzuwenden, bilden den Hauptgegenstand der mechanischen Wärmetheorie.

Einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit dieses Gesetzes sehen wir in der Atmosphäre. Es ist eine bekannte Thatsache, daß die Temperatur der Luft im Verhältniß abnimmt, je nach der Höhe der Region, und zwar um nahezu 1 Grad für 500 Fuß. Hohe Berge sind selbst in tropischen Klimaten mit stetem Schnee und Eis bedeckt. Der Anfang der Schneeregion ist in gleichen Breitegraden annähernd gleich, die Unterschiede werden namentlich durch die Vertheilung des darunter liegenden Landes oder der Seen bedingt. Der Grund dieser geringeren Wärme beruht in der Ausdehnung der Luft, deren Dichtigkeit immer geringer wird, bis sie zuletzt im Aether völlig verschwindet; ihre Wärmecapacität wird dadurch so sehr vermehrt, daß eine weit größere Wärmemenge erforderlich sein würde, sie auf derselben Temperatur zu erhalten, wie in den unteren Schichten. Daniell stellte in folgender Tabelle die Wärmegrade der höheren Luftschichten zusammen, indem er die Temperatur am Erdboden am Aequator zu $26^2/_3$, die an den Polen zu — $17^7/_9{}^0$ annahm:

Höhen in engl. Fuß.	Temperatur am Aequator.	Temperatur an den Polen.
0	$26^2/_3$	$-17^7/_9$
5000	18	-28
10000	9	$-38^3/_4$
15000	$-\ ^1/_2$	$-50^3/_4$
20000	$-10^7/_9$	$-63^3/_4$
25000	-22	$-78^3/_4$
30000	$-34^8/_9$	$-95^7/_9$

Nimmt man die Grenze der Luftschicht bei einer Höhe von 6 bis 7 Meilen an, so ist es wahrscheinlich, daß sämmtliche nicht condensirbaren Gase durch die dort herrschenden Kältegrade verdichtet werden würden, wenn man sie dorthin bringen und sie dort demselben Druck, welchen sie auf der Oberfläche der Erde erleiden, aussetzen könnte.

Die Wärmecapacität der Körper nimmt bei hohen Temperaturgraden zu. Es ist daher mehr Wärme erforderlich, um einen Gegenstand, welcher schon eine große Menge Wärme aufgenommen hat, um dieselbe Anzahl Wärmegrade zu erhitzen, als wenn er verhältnißmäßig kalt ist. Die folgende Tabelle zeigt die Wärmecapacität verschiedener Körper bei verschiedenen Temperaturen.

*) G. Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1866.

	Wärmecapacität zwischen 0 u. 100°	Wärmecapacität zwischen 0 u. 300°
Quecksilber	0,0330	0,0350
Platin	0,0335	0,0355
Antimon	0,0507	0,0549
Silber	0,0557	0,0611
Zink	0,0927	0,1015
Kupfer	0,0949	0,1013
Eisen	0,1098	0,1218
Glas	0,1770	0,1900

Die Zunahme der specifischen Wärme zeigt sich bei keinem Körper mehr als beim Wasser. Zwischen — 5 und 0° ist die specifische Wärme des Eises = 0,505, wenn man die des flüssigen Wassers = 1 setzt; das Wasser in Dampfform folgt demselben Gesetze wie die Gase, die specifische Wärme nimmt dann je nach der Ausdehnung zu. Diese Eigenschaft trägt bedeutend dazu bei, allzu plötzliche Temperaturveränderungen der Atmosphäre zu vermeiden, indem bei einem plötzlichen Steigen eine gewisse Menge Wärme durch das Wasser des Oceans absorbirt und bei plötzlichem Fallen der Temperatur wieder abgegeben wird. Das Klima der Küsten und Inseln ist daher weit gemilderter als das der Binnenländer.

Latente oder gebundene Wärme. Vor nahezu hundert Jahren fand **Joseph Black**, daß der flüssige Zustand, die tropfbar flüssige Modification der Substanz durch eine Verbindung der Materie mit Wärme bedingt sei. Diese Wärme konnte aber nicht durch das Thermometer bestimmt werden. Er nannte sie **Flüssigkeitswärme, latente oder gebundene Wärme** und nahm an, daß die Wärme durch ihre chemische Verbindung mit den Körpern die Cohäsionsattraction der Atome der festen Körper aufhebe, und erklärte das Phänomen des Flüssigwerdens als den Zustand, in welchem die Cohäsions- und Repulsivkraft in völligem Gleichgewicht verharrten. Diese Ansicht scheint wohl begründet zu sein. Die verschiedenen **Aggregatzustände**, die wir mit **fest, flüssig** und **gasförmig** bezeichnen, beruhen dann auf ungleichen Verbindungsverhältnissen der Wärme mit der Materie. Je nachdem ein Körper mehr Wärme aufnimmt, wird er zuerst flüssig und dann gasförmig. Obgleich es noch viele Elemente und Verbindungen giebt, die wir nur im festen oder flüssigen Zustande kennen, so ist es doch höchst wahrscheinlich, daß es gelingen werde, diese sowohl in Gase zu verwandeln, als auch die Gase, welche bis jetzt für beständig gehalten sind, in flüssigen und festen Zustand überzuführen.

Die Temperatur, bei welcher feste Körper flüssig werden (**Schmelzpunkt**), ist sehr verschieden. Manche werden sofort flüssig, andere erweichen erst und gehen durch verschiedene Grade der Zähigkeit. Der Schmelzpunkt fällt mit dem **Erstarrungs-** oder **Gefrierpunkt**, bei welchem der flüssige Körper beim Abkühlen wieder fest wird, zusammen und läßt sich letzterer am besten dadurch bestimmen, daß man den festen Körper [illegible]m beginnenden Schmelzen erwärmt und die durch [illegible] Masse gleichförmig gemachte Temperatur mittelst [illegible]mometers bestimmt, bevor alle starren Theile [illegible]worden.

Bei manchen Körpern, z. B. Phosphor, Wasser rc. gelingt es, dieselben durch vorsichtiges Abkühlen bei absoluter Ruhe einige Grade unter dem Erstarrungspunkte noch flüssig zu erhalten; bei der geringsten Erschütterung wird dann meist die ganze Masse plötzlich starr. Mit dem Erstarren ist stets eine Umlagerung der Theilchen, also eine wenn auch noch so geringe Bewegung verbunden. Die meisten Körper dehnen sich beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand stark aus, viele beim Schmelzpunkte plötzlich. Ziehen sich Körper der letzteren Art im Momente des Erstarrens stark zusammen, so erhält man davon beim Gießen in Formen gewöhnlich poröse Güsse; dagegen scharfe Güsse, wenn die Zusammenziehung nur gering ist (graues Roheisen). Nur wenige Körper, z. B. Eis, Wismuth, Schwefel, Antimon, Rose'sche Legirung dehnen sich im Momente des Schmelzens nicht aus, sondern nehmen im flüssigen Zustande einen kleineren Raum als im festen ein. Das Wasser dehnt sich im Momente des Gefrierens etwa um $^1/_{11}$ seines Volums aus, daher schwimmt Eis auf Wasser. Die beim Gefrieren des Wassers in einem geschlossenen Raume auf die umgebenden Wände ausgeübte Kraft ist eine ungeheure. Man hat versucht, auf diese Art eine eiserne Kugel von 1 Zoll Durchmesser zu sprengen, welche sonst nur durch einen Druck von 27720 Pfd. zu zersprengen war. In Schieferbrüchen sprengt man große Platten auf die Weise los, daß man hinter denselben Löcher bohrt, diese mit Wasser füllt, dicht zustöpfelt und das Wasser im Winter gefrieren läßt. Das Zersprengen der Wasserröhren, das Heben des Steinpflasters, die Auflockerung des Erdbodens, der allmälige Verfall und die Zerstörung vernachlässigter Gebäude, alter Mauern, das Erfrieren von Pflanzen und Bäumen durch Zersprengung der Zellen u. s. w. sind Folgen der Ausdehnung des Wassers beim Frieren.

Nachstehende Tabelle ergiebt die **Schmelzpunkte einiger Elemente und zusammengesetzter Verbindungen** nebst Siedpunkten, von welchen noch später die Rede sein soll, nach **Ziurek** u. A.:

Schmelz-, Sied- und Gefrierpunkte.

In Graden nach Celsius.

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Acetal	—	+ 95°
Acetyl	—	18
Acetylchlorid	—	75
Acetylperchlorid	—	115
Aconitin	+ 80°	—
Acrolein	52	—
Aepfelsäure	83	—
Aether	— 44	35,66
Aethyl	—	— 23
Aethylchlorid	—	+ 11
Aethylchloridid	—	64
Aethylcyanid	—	82
Aethyljodid	—	64
Aethylsulfid	—	73
Aldehyd	—	21,8
Alkarsin	—	150
Alkohol, absoluter	unter — 100°	78

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Alkohol von 92° Tralles	—	+ 77°
„ 90 „	—	77,5
„ 85 „	—	77,8
„ 80 „	—	78
„ 75 „	—	79
„ 70 „	—	79,2
„ 65 „	—	80
„ 50 „	—	81,25
„ 40 „	—	82,5
„ 35 „	—	83,75
„ 30 „	—	85
„ 25 „	—	86,25
„ 20 „	—	87,5
„ 15 „	—	90
„ 10 „	—	92,5
„ 5 „	—	95
„ 1 „	—	98,75
Aluminium	+ 1300°	—
Ameisenäther	—	53,4
Ameisensäurehydrat	0	100
Ammoniakflüssigkeit		
von 35,4 Proc. Gehalt . . .	—	— 4
„ 32,6 „ „ . . .	—	+ 3,5
„ 30,0 „ „ . . .	—	9,5
„ 27,3 „ „ . . .	—	17
„ 24,7 „ „ . . .	—	23
„ 22,2 „ „ . . .	—	30
„ 17,4 „ „ . . .	—	44
„ 15,1 „ „ . . .	—	50
„ 12,8 „ „ . . .	—	57
„ 10,5 „ „ . . .	—	63
„ 8,3 „ „ . . .	—	70
„ 6,2 „ „ . . .	—	79
„ 4,1 „ „ . . .	—	87
„ 2,0 „ „ . . .	—	92
Ammoniak	— 75	— 40
Amygdalin, amorphes	+ 125	—
„ krystallisirtes	200	—
Amylen	—	+ 160
Amyljodid	—	120
Amyloxydhydrat	—	132
Anilin	—	182
Anisöl	10	200
Anisstearopten	20	—
Antimon	425 (450)*)	—
Arsen	—	180
Asarin	40	—
Baumöl	2,2	—
Belladonnasamenöl	— 15	—
Benzamid	+ 115	—
Benzin	—	86
Benzoeäther	—	209
Benzoesäure	—	245
Benzoin	120	—
Benzol	—	80,4
Bergamottöl	— 6,25	—
Bergnaphta	—	71,1
Bergtheer	—	280
Bernstein	+ 280	—
Bernsteinsäureäther	—	214
Bernsteinsäure	180	—
Bittermandelöl	—	— 130
Blei	334	—
Bleiglätte	954	—
Bleistein	1027	—
Bleispeise	1062	—
Bleischlacke	1317—1330	—
Brenzäpfelsäure	47,5	—
Brenzgallussäure	120	+ 210

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Brenzmeconsäure	+ 120 b. 125°	—
Brenzschleimsäure	130	—
Brenzschleimsäureäther	—	+ 209
Brenzweinsäure	über + 100	—
Brom	— 22	47
Bromal	—	über + 100
Bromhydrat	+ 15	—
Bromkohlenstoff	50	—
Bromphosphor	— 12	—
Bronze	+ 900	—
Brucin	über + 100	—
Butter	+ 31	—
Butterfett	0	
Buttersäure	— 9	+ 146
Cacaobutter	+ 50	—
Cadmium	355	720
Cajeputöl	—	175
Calmusöl	—	159
Campher	—	204
Cautschuk	125	—
Cautschukin	—	171,5
Cautschuköl, flüchtiges	—	13,75
„ schwer flüchtiges . .	—	312,5
Carbolsäure	—	197,5
Cerain	70	—
Cerin	62	—
Ceten	—	275
Cetin	—	360
Cetinsäure	56	—
Chinin	90	—
Chlor	—	15,5
Chloräther	—	66,7
Chlorätheral	—	180
Chloral	—	94
Chlorammoniumlösung, gesättigte	—	114,2
Chlorarsen	— 29	—
Chlorbariumlösung, gesättigte . .	—	104,4
Chlorbenzid	—	210
Chlorcalciumlösung von 1,4 spec. Gew.	—	120
Chlorcalciumlösung, gesättigte . .	—	179,5
Chlorcyan, $Cy Cl$	15	—
Chlorcyan, $Cy Cl_2$	+ 140	—
Chlorhydrat	0	—
Chlorkaliumlösung, gesättigte . .	—	108,3
Chlorkohlensäure	160	—
Chlorkohlensäureäther	—	94
Chlorkohlenwasserstoff	— 17	—
Chlornatriumlösung, gesättigte . .	—	108,4
Chloroform	—	60,8
Chloroxalsäure	+ 45	200
Chlorphosphorschwefel	—	125
Chlorsaures Kali, gesättigte Lösung	—	104,2
Chlorschwefel	—	139
Chlorschwefelsäure	—	77
Chlorsilber	+ 260	—
Chlorstickstoff	—	71
Chlorstrontiumlösung, gesättigte .	—	117,6
Chlorzinklösung, gesättigte	—	300
Chlorzinn	— 29	—
Chrom	+ 1700	—
Citronöl	— 20	167
Citronölcampher	+ 45	—
Citronyl	—	165
Cocosnußöl	22	—
Cocosstearinsäure	—	230
Codein	150	—
Colophon	135	—
Copaïvaöl	—	245
Copal	75	—
Crotonsäure	— 5	—
Curcumin	+ 40	—

*) Die eingeklammerten Zahlen geben Resultate älterer Versuche an.

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Cyan	—	— 22°
Dammarharz	+ 73°	—
Daturin	90	—
Delphinin	120	—
Delphinsäure	— 9	üb. + 100
Drachenblut	+ 55	—
Dumasin	—	+ 120
Eis	0	100
Eisen, Gußeisen	1200 (1500 bis 1700)	—
„ Schmiedeeisen	1600 (1900 bis 2100)	—
Eisenhohofenschlacke	1390 bis 1430	—
Elaen	—	110
Elain	7	—
Elaidin	36	—
Elaidinsäure	47,5	—
Elaldehyd	—	94
Elaylbromid	—	129,5
Elaylchlorid	—	64
Elemiöl	—	171
Emailfarben	963,5	—
Emetin	50	—
Erdmandelöl	— 3	—
Erdpech	+ 100	—
Erythrin	über + 100	—
Erythrogen	+ 43	—
Esdragonöl	—	206
Essigäther	—	74,3
Essiggeist	— 15	55,6
Essigsäure, erstes Hydrat	+ 16	117,3
„ zweites Hydrat	—	104
Essigsaures Kali, gesättigte Lösung	—	169
„ Natron, „ „	—	134,37
Ethal	—	49
Eupion	—	47
Fenchelöl	10	—
Fette	—	300 bis 325
Fette Oele	—	310 „ 320
Fettsäure	123	—
Fichtenharz	135	—
Fichtensamenöl	— 30	—
Flußsäure	22	15
Formal	—	38
Formylchlorid	—	35
Formylhyperchlorür	—	102
Formylperchlorid	—	€08
Fumarsäure	+ 200	—
Fuselöl	— 20	125
Galambutter	+ 110	—
Glas, bleihaltig	1000 bis 1400	—
„ bleifrei	1200	—
Gold	1097 (1102)	—
Hammeltalg	42	—
Hanföl	— 27,5	—
Harnsäure	+ 120	—
Harnstoff	—	120
Haselnußöl	— 15	—
Holzgeist	—	65,5
Hydriotäther	—	64,5
Jod	+ 107	180
Jodwasserstoff	— 51	—
Iridium	+ 2700	—
Kalium	58	—
Kamillenöl	— 6	—
Karmin	+ 50	—
Kieselbromid	—	149
Kieselchlorid	—	50
Kobalt	1400 (1800)	—
Kohlenchlorid	—	75
Kohlenperchlorid	—	76
Kohlensäure	— 78,2	— 78
Kohlensäureäther	—	+ 125°
Kohlensaures Kali, gesättigte Lösung	—	135
Kohlensaures Natron, gesättigte Lösung	—	104,6
Kreosot	— 27°	203
Kupfer	+ 1090 (1173)	—
Kupferstein	1002	—
Laurostearin	44 bis 45	—
Laurostearinsäure	42	—
Lavendelöl	—	185
Leichenfett	51,5	—
Leindotteröl	— 18,75	—
Leinöl	27,5	—
Lithium	+ 180	—
Lorbeeröl	37,5	—
Magnesium	1050	—
Mandelöl	— 21,25	—
Mangan	+ 1600	—
Margarinsäure	60	—
Markfett	45	—
Meconin	90	—
Meerwasser	—	103,75
Melissin	85	—
Melissinsäure	88,5	—
Menthen	—	163
Mercaptan	— 22	62
Mesiten	—	63
Mesitylen	—	135,5
Mesityloxyd	—	120
Mesityloxydhydrat	—	56,6
Messing	+ 1015	—
Methylal	—	42
Methylenchlorid	—	30,5
Methylenjodid	—	50
Methylensulfid	—	41
Methyloxyd, ameisensaures	—	37
„ benzoesaures	—	198,5
„ bernsteinsaures	—	198,5
„ essigsaures	—	58
„ salpetersaures	—	66
„ schwefelsaures	—	186
Milch	— 2	—
Milchsäure	+ 107	250
Mohnöl	— 18,75	—
Molybdän	+ 1600	—
Myricawachs	43	—
Myricin	64	—
Myristicin	100	—
Naphta	—	85,5
Naphtalin	85	210
Narcein	92	—
Natrium	90	—
Nelkenöl	— 20	142
„ weniger flüchtig	—	243
Nelkensäure	—	153
Newton's Metall, aus 3 Zinn, 5 Blei, 8 Wismuth	+ 94,5	—
Nickel	1600 (1800)	—
Nicotin	—	250
Nitrobenzid	—	213
Nitrotoluid	—	225
Odorin	100	—
Oelsäure	4	—
Oenanthäther	—	225
Olein aus Thran	— 12	—
Olivenöl	+ 2	—
Olivil	70	—
Oxaläther	—	184
Oxalsäure	98	—
Palladium	+ 1370 (1600)	—
Palmitin	37,5	—

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Palmitinsäure	+ 62,5°	—
Palmöl	29	—
Palmwachs	70	—
Paraffin	55	—
Paranaphthalin	180	+ 300°
Pech, schwarzes	100	—
Petersilienstearopten	30	300
Phosphorchlorür	—	78
Phosphorsaures Natron, gesättigte Lösung	—	106,6
Picamar	— 20	285
Picolin	—	133,3
Piperin	+ 100	—
Platin	1480 (2534)	—
Pyrin	180	—
Quecksilber	— 40	360
Repsöl	25	—
Retinnaphta	—	108
Retinylin	—	150
Ricinsäure	+ 22	—
Ricinusöl	— 14	—
Ricinusölstearopten	+ 130	—
Rindstalg	40	—
Rohzucker, amorpher	90 bis 100	—
„ krystallisirter	160	—
Rohstein	1047	—
Rosenöl	29,5	—
Rose's Metall, aus 1 Zinn, 1 Blei, 2 Wismuth	93,75	—
Rüböl	— 3	—
Salicin	über + 100	—
Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.	— 40	120
„ 1,40 „ „	—	123
„ 1,52 „ „	—	130
Salpetersäure, rothe	—	28
Salpetersaures Ammoniak, gesättigte Lösung	—	180
Salpetersäureäther	—	21
Salpetersaures Kali, gesättigte Lösung	—	115,9
Salpetersaurer Kalk, gesättigte Lösung	—	151
Salpetersaures Natron	—	121
Salpetrige Säure	+ 17,75	28
Santalin	100	—
Salzsäure von 42 Proc. Gehalt	—	60
„ 34 „ „	—	49
„ 28 „ „	—	76
„ 26 „ „	—	87
„ 19 „ „	—	110
„ 1,81 „ „	—	101
Schellack	93,2	—
Schwarzkupfer	1027	—
Schweinefett	27	—
Schwefel	115	320
Schwefelblausäure	— 12,5	—
Schwefelchlorür	—	138
Schwefelkohlenstoff	—	47
Schwefelsäure, wasserfreie	—	30
„ englische	34	326
„ drittes Hydrat	—	224
Schwefelwasserstoff	85,6	—
Schweflige Säure	76,1	— 10
Selen	über + 100	—
Senföl	— 16,25	+ 143
Silber	+ 1000 (1023)	—
Solanin	über + 100	—
Stahl	+ 13 b. 1400 (1700 b. 1900)	— —
Stearin aus Hammeltalg	51,25	—
„ „ Rindstalg	50,5	—
„ „ Muskatblüthe	31	—

Namen der Substanzen.	Gefrier- oder Schmelzpunkt.	Siedpunkt.
Stearinsäure	+ 70°	—
Steinöl	—	+ 80°
Stickoxydul	— 115	— 105
Talg	+ 33	—
Talgsäure	70	—
Tellur	über + 100	—
Terpentinöl	— 10	+ 157
Thallium	+ 290	—
Thebain	130	
Titanchlorür		135
Ueberchlorsäure	45	
Uran	1600	
Urethan	—	180
Veratrin	115	—
Wachholderbeeröl	—	155
„ weniger flüchtiges	—	205
Wachs, deutsches gelbes	62,5	—
„ weißes	64	—
„ amerikanisches	77	—
„ brasilianisches	96	—
„ chinesisches	38	—
„ japanisches	42	—
„ von Antiar. toxicar.	35	—
„ „ Myristica bicuhipa	35,8	—
„ „ Stilling. sebifer.	82,5	—
„ „ Zuckerrohr	82	—
Wallnußöl	— 27,5	—
Wallrath	+ 44	—
Wasser	0	100
Wein	— 7,5	—
Weinessig	2,5	—
Weinöl	—	285
Weinsäure	+ 120	—
Weinsaure Kalilösung	—	114,67
Wismuth	246 (264)	—
Wolfram	1700	—
Xanthurin	—	145
Xylit	—	61,5
Xylitnaphta	—	110
Zimmtäther	—	260
Zimmtöl	— 5	220
Zink	+ 423 (412)	891
Zinn	235 (228)	—
Zinnchlorid	—	120

Metalllegirungen haben einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das strengflüssigste der sie componirenden Metalle, welcher aber nicht dem berechneten mittleren Schmelzpunkt der Bestandtheile entspricht. Man hat nun Formeln aufgestellt zur Berechnung der Schmelzpunkte der Legirungen bei verschiedenen Mengen der Bestandtheile; die **Plattner**'sche Formel giebt weniger genaue Resultate als die **Kopp**'sche (**Kopp**, Modification der mittleren Eigenschaft. Frankfurt 1841). Nach **Appolt** bestimmt man die Schmelzpunkte von Legirungen für technische Zwecke auf die Weise am einfachsten, daß man eine schmiedeeiserne Platte von 2 Kilogr. Gewicht, 0,20 Meter Länge, 0,10 Meter Breite und 15 bis 20 Millim. Dicke mit 1 oder 2 halbkugeligen Löchern hinreichend stark erhitzt, sie aus dem Feuer nimmt, in die Löcher 1 oder 2 erbsengroße Körner der zu untersuchenden Legirung thut, zum Abschluß der Luft von den schmelzenden Körnern die Löcher mit einem Stückchen Kohle bedeckt und nun beobachtet, wann die geschmolzene Masse zu erstarren beginnt. Sofort taucht man die Platte in ein hölzernes

Gefäß, welches eine genau gemessene, etwa 12 Liter betragende Menge Wasser von 10 bis 12° C. enthält. Das Wasser wird mit der Platte gut umgerührt, die Temperatur des erwärmten Wassers gemessen und nach folgender Formel der Schmelzpunkt T der Legirung nach Celsius berechnet:

$$T = \frac{P}{p \cdot c}(t' - t) + t,$$

worin P das Gewicht des angewendeten Wassers in Grammen, c die specifische Wärme des Eisens gegen jene des Wassers, als Einheit, nach Regnault = 0,125, t die Temperatur des Wassers vor und t' nach dem Eintauchen und p das Gewicht der Eisenplatte in Grammen bezeichnet. Ist P = 12000 Grm., p = 2000 Grm., c = 0,125, t = 10° C., t' = 32° C., so ist

$$T = \frac{12000}{2000 \cdot 0{,}125}(32 - 10) + 32 = 1088^\circ \text{ C.}$$

Man benutzt wohl die Schmelzbarkeit der Legirungen mit bekanntem Schmelzpunkt zur Bestimmung höherer Temperaturen, als Pyrometer, indem man gleich schwere etwa erbsengroße Körner davon in halbkugelförmige Löcher legt, welche sich entweder am Ende einer Eisenstange oder in einer Schmiedeeisen- oder Thonplatte oder in Kohksstücken befinden. Man bedeckt die Löcher gut mit einem gleich feuerfesten Deckmaterial, bringt sie an die betreffende Stelle, wo die Temperatur gemessen werden soll, zieht sie nach einiger Zeit wieder hervor und sieht nach, welche Legirungen geschmolzen sind und welche nicht. Die zu messende Temperatur liegt dann zwischen den Schmelzpunkten der letzten geschmolzenen und der ersten ungeschmolzenen Legirung.

Zur Bestimmung der Schmelzhitze vor der Form eines Eisenhohofens wandte Aubel 3 bis 5 Zoll lange Kohksstäbchen an, an dem einen Ende an eine mit einer Handhabe versehene eiserne Hülse gesteckt und mit Grübchen zur Aufnahme der Metalle (8 bis 16 Grm. Platin) oder Metalllegirungen versehen. Die Kohksstäbchen wurden nach dem Einlegen der Legirungen mit einem Lutum aus Kohkspulver und feuerfestem Thon überstrichen, vorher bis zur Rothgluth erhitzt und dann an die betreffende Stelle im Ofen gebracht. Tunner (Leoben. Jahrb. IX, 1860, S. 290) und Rinman (Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 1865, S. 439) untersuchten die Temperaturen in verschiedenen Höhen eines Eisenhohofens, indem sie Legirungen von verschiedenem Grade der Schmelzbarkeit in einer Eisendose an einer Kette mit der Beschickung im Ofen niedergehen ließen. Solche Legirungen hatten z. B. folgende Schmelzpunkte:

Pb 320°
90 Pb u. 10 Ag 400°
85 „ „ 15 „ 440°
80 „ „ 20 „ 470°
75 „ „ 25 „ 505° u. s. w.
Ag 1020°
95 Ag u. 5 Au 1030°
70 „ „ 30 „ 1050°
45 „ „ 55 „ 1070°
20 „ „ 80 „ 1090°
Au 1100°
90 Au u. 10 Pt 1175°
85 „ „ 15 „ 1250° u. s. w.

Bei den Legirungen von Ag und Pb entspricht eine Erhöhung und Verminderung von resp. 5 Proc. einer Differenz von 35°, bei Pt und Ag von 75°.

Appolt bediente sich zur Ermittelung der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Verkohlungsöfen nachstehender Legirungen:

1 Sn u. 4 Cu .... 1050° C.
1 „ „ 5 „ .... 1100° „
1 „ „ 6 „ .... 1130° „
1 „ „ 8 „ .... 1160° „
1 „ „ 12 „ .... 1230° „
1 „ „ 20 „ .... 1300° „
100 Sn u. 0 Pb .... 235° C.
73,7 „ „ 26,3 „ .... 194 „
69,3 „ „ 30,7 „ .... 189° „
63,0 „ „ 37,0 „ .... 186° „
53,2 „ „ 46,8 „ .... 196° „
36,2 „ „ 63,8 „ .... 241° „
15,9 „ „ 84,1 „ .... 289° „
0 „ „ 100 „ .... 334° „

Heeren wendet Legirungen von Silber und Platin in einem eigenthümlichen ankerartigen thönernen Löffel an (Mittheil. d. Hannov. Gew.-V. 1861, S. 98).

Manche Legirungen schmelzen unter dem Siedpunkte des Wassers, z. B. das Rose'sche Metallgemisch aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei bei 95 bis 98° C.; Wood's Legirung von 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium erweicht bei 60° und ist bei 65° völlig flüssig.

Schmelzpunkte von Metallmischungen zur Bestimmung von Dampfspannungen sind nach Karmarsch folgende:

Dampfdruck nach Atmosphären.	Schmelzpunkt ° C.	Legirung		
		Bi	Pb	Sn
1	100	8	5	3
1½	113,3	8	8	4
2	123,3	8	8	8
2½	130	8	10	8
3	132,4	8	12	8
3½	143,3	8	16	14
4	145,4	8	16	12
5	153,8	8	22	24
6	160,2	8	32	36
7	166,5	8	32	28
8	172	8	30	24

Bei jedem Uebergange aus dem festen in den tropfbar flüssigen und aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand wird Wärme gebunden. Löst man ein Salz in Wasser, so wird man stets eine Temperaturabnahme der Flüssigkeit bemerken, die Wärme des Wassers wird dabei latent. Dieses ist aber natürlich nur dann bemerkbar, wenn nicht zu gleicher Zeit eine chemische Verbindung zwischen Wasser und Salz stattfindet. Bringt man geschmolzenes Chlorcalcium in Wasser, so wird die Flüssigkeit erwärmt, weil dabei das Wasser mit dem Chlorcalcium in Verbindung tritt und jede chemische Verbindung ist mit Wärmeentwicklung begleitet. Löst man dagegen krystallisirtes Chlorcalcium in Wasser, so ist die Temperaturabnahme sehr bemerklich, denn hier geht ein fester Körper in die flüssige Modification über. Man bedient sich dieser Eigenschaft

häufig, um künstliche Kälte hervorzubringen, und löst zu dem Zwecke verschiedene Salze in Wasser oder Säuren. Die Wärme, welche dabei der Flüssigkeit entzogen wird, ist hinreichend, um die ganze Masse bedeutend zu erkalten. Die folgende Tafel giebt einige der am häufigsten angewendeten **Frostmischungen**:

Frostmischungen mit Schnee.

Substanzen.	Gewichtstheile.	Das Thermometer sinkt bis
Kochsalz	1	— 20°
Schnee	2	
Kochsalz	2	— 25°
Salmiak	1	
Schnee	5	
Kochsalz	10	— 28°
Salmiak	5	
Salpetersaures Kali	5	
Schnee	24	
Kochsalz	5	— 32°
Salpetersaures Ammoniak	5	
Schnee	12	
Vitriolöl	1	von 0° bis — 30°
Wasser	1	
Schnee	3	
Concentrirte Salzsäure	5	„ 0° „ — 33°
Schnee	8	
Concentrirte Salpetersäure	4	„ 0° „ — 35°
Schnee	7	
Krystallisirtes Chlorcalcium	5	„ 0° „ — 40°
Schnee	4	
Krystallisirtes Chlorcalcium	3	„ 0° „ — 45°
Schnee	2	
Kalihydrat	4	„ 0° „ — 45°
Schnee	3	

Bei diesen Mischungen kann man den Schnee stets durch feingepulvertes Eis ersetzen. Die Salze müssen so fein als irgend möglich zertheilt sein, damit sie sich rasch mit den übrigen Substanzen vermischen lassen. In den folgenden Mischungen gebraucht man keinen Schnee oder Eis, sondern bewirkt die Temperaturabnahme durch die Lösung der Salze in Wasser oder Säuren. Die Salze sind stets im krystallisirten Zustande dazu zu verwenden.

Frostmischungen ohne Schnee.

Substanzen.	Gewichtstheile	Die Temperatur fällt von	bis	Temperaturabnahme.
Salmiak	5	+ 10° R.	— 12° R.	22° R.
Salpetersaures Kali	5			
Wasser	16			
Salmiak	5	+ 10° „	— 15° „	25° „
Salpetersaures Kali	5			
Schwefelsaures Natron	8			
Wasser	16			
Salpetersaures Ammoniak	1	+ 10° „	— 15° „	25° „
Wasser	1			
Salpetersaures Ammoniak	1	+ 10° „	— 22° „	32° „
Kohlensaures Natron	1			
Wasser	1			
Schwefelsaures Natron	3	+ 10° „	— 19° „	29° „
Verdünnte Salpetersäure	2			
Schwefelsaures Natron	6	+ 10° „	— 23° „	33° „
Salmiak	4			
Salpetersaures Kali	2			
Verdünnte Salpetersäure	4			
Schwefelsaures Natron	6	+ 10° „	— 25° „	35° „
Salpetersaures Ammoniak	5			
Verdünnte Salpetersäure	4			
Phosphorsaures Natron	9	+ 10° „	— 24° „	34° „
Verdünnte Salpetersäure	4			
Phosphorsaures Natron	9	+ 10° „	— 30° „	40° „
Salpetersaures Ammoniak	6			
Verdünnte Salpetersäure	4			
Schwefelsaures Natron	8	+ 10° „	— 18° „	28° „
Salzsäure	5			
Schwefelsaures Natron	5	+ 10° „	— 16° „	26° „
Verdünnte Schwefelsäure	4			

Die verdünnte Salpetersäure wird bereitet, indem man zwei Gewichtstheile concentrirte Säure, welche unter dem Namen doppeltes Scheidewasser im Handel vorkommt, mit einem Gewichtstheil Wasser mischt und erkalten läßt. Die Schwefelsäure wird mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und nach dem Erkalten verwendet.

Zum Kühlen von Wein, für kalte Umschläge ꝛc. eignet sich zweckmäßig ein Gemisch von 50 Th. Salpeter, 57 Th. Chlorkalium und 32 Th. Salmiak.

Apparate zur Erzeugung künstlichen Eises stellt man einfach dadurch her, daß man verschließbare Flaschen oder Cylinder von Zinn oder Weißblech, mit Wasser gefüllt, im Kreis in ein verschließbares Holzgefäß in die Kältemischung stellt und in der Mitte zwischen den Büchsen einen mit Löchern versehenen Holzstempel etwa 10 Minuten rasch auf und nieder bewegt, um die Bestandtheile der Kältemischung im Gemenge zu erhalten; je rascher man den Stempel bewegt, desto schneller friert das Wasser. Maschinen der Art von Ash kosten 3 bis $6\frac{1}{2}$ Pfd. Sterling (Dingler's Journ. 167, 396). Filhol (Dingler's Journ. 103, 80) construirt einen ähnlichen Apparat aus zwei in einander gestellten, einen ringförmigen Raum lassenden Cylindern von Weißblech, in welchen man das zum Gefrieren zu bringende Wasser, Creme ꝛc. thut und den Raum schließt. Die Büchse steht in einem Holzfäßchen; durch ihre Achse geht ein mit einer Kurbel versehener und unten im Fasse in einer Pfanne laufender Stab, mit welchem durch zwei horizontale Arme über und unter der Büchse ein zweiter verticaler Stab zwischen der Wand des Fasses und der Blechbüchse in Verbindung ist. Diese Vorrichtung dient als Rührwerk, nachdem das Faß geschlossen ist. Zur Darstellung von 1 Kilogr. Eis braucht man 800 Grm. Glaubersalz und 500 Grm. käufliche Salzsäure oder 1 Kilogr. salpetersaures Ammoniak und 1 Kilogr. Wasser. Jede Operation erfordert 3 Portionen der Mischung, welche nach dem Gebrauch durch einen Hahn im Boden des Fasses abgelassen werden kann; an einem in das Wasser vor dem Frieren eingesteckten Blechstreifen kann der Eiscylinder aus der Büchse genommen werden. Ein solcher Apparat kostet etwa 16 Francs. Aehnlich ist der 10 bis 20 Francs kostende Fumet'sche Apparat eingerichtet (Dingler's Journ. 114, 302), desgleichen derjenige von Boutigny (Dingler's Journ. 91, 308). Man beschleunigt das Gefrieren dadurch, daß man die Büchse selbst beweglich macht, wie dies z. B. bei Goubaud's Apparat (Dingler's Journ. 102, 223) der Fall ist. Unten geschlossene, nach unten sich etwas verengende dünne Cylinder von Zinn sind im Kreise an einem Zinnteller angelöthet, so daß sie sich beim Eingießen von Wasser in den Teller damit füllen. Derselbe wird mit einem einzuschraubenden Deckel versehen, welcher eine mit einem Stöpsel zu verschließende Oeffnung zum Eingießen des Wassers hat. An einer Spindel wird der Apparat mittelst Kurbel in einem bedeckten Eimer in der Kältemischung (1 Th. salpetersaures Ammoniak und 1 Th. Wasser) etwa 15 Minuten gedreht, dann herausgenommen, zum leichteren Ablösen des Eises in Wasser getaucht, der Deckel vom Teller abgeschroben und der Apparat auf einen Teller umgekehrt, wobei Eis in Form leicht zerbrechlicher Cylinder erfolgt.

Eine noch bedeutend größere Menge Wärme wird gebunden, wenn flüssige und feste Körper plötzlich in den gasförmigen Zustand übergehen, wie beim Verdunsten des Aethers, des Schwefelkohlenstoffs, des flüssigen Stickoxyduls und der festen Kohlensäure. Beim Verdunsten einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure im luftleeren Raume erhielt Faraday eine Temperatur von — 110°; Natterer wandte ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickoxydul an und sah darin das Thermometer auf — 140° sinken.

Man hat auf dieses Verhalten neuerdings die Construction von Eismaschinen basirt, welche in kurzer Zeit große Mengen künstlichen Eises liefern sollen, indem man im luftleeren Raume Aether, Alkohol ꝛc. rasch verdunstet und einem in oder neben diesem Raume befindlichen Körper Wärme entzieht. Carré's intermittirende Maschine zum Hausgebrauch (Dingler's Journ. 168, 171; Polyt. Centralbl. 1863, 655; Mitth. d. Hannov. Gewerbev. 1863, 167) besteht aus einem sehr starken, Ammoniak enthaltenden Kessel, welcher durch eine geschlossene Röhre mit einem zweiten Behälter in Verbindung steht, der die Büchse mit der zu gefrierenden Flüssigkeit aufnimmt. Man erhitzt den Kessel bis 130° C., dreht den Apparat herum, senkt den Kessel in das Wasser und legt die Eisbüchse in den zweiten Behälter, nachdem man etwas Branntwein in denselben gethan. Das in dem Kessel verflüchtigte Ammoniak wird condensirt; es entsteht ein luftverdünnter Raum und der um die Eisbüchse befindliche Alkohol oder Branntwein verdunstet mit solcher Heftigkeit, daß die Flüssigkeit gefriert. Ein Apparat kostet 100 bis 250 Francs ohne Ofen und liefert bei jeder Operation in $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden 1 bis 4 Pfd. Eis; auf 3 bis 4 Pfd. davon verbraucht man 1 Pfd. Kohle. Auch hat Carré größere continuirliche Apparate zur Eisfabrikation im Großen hergestellt. — Die Maschinen von Siebe (Dingler's Journ. 168, 434), Lawrence (Polyt. Centralbl. 1863, 655) und Harrison (Polyt. Centralbl. 1863, 902; Dingler's Journ. 168, 434) arbeiten mit Aether und einem durch eine Luftpumpe hergestellten luftverdünnten Raum, welche durch Menschen- oder Dampfkraft in Bewegung versetzt wird (Dingler's Journ. 167, 396). — Auf einem anderen Princip, als diese Maschinen, beruhen diejenigen von Gorrie (Dingler's Journ. 115, 159) und Kirk (Dingler's Journ. 170, 241), nämlich auf der Erzeugung von Kälte durch Compression und Expansion der Luft. Man entzieht der Luft durch kräftige Compression mittelst einer Pumpe ihre latente Wärme und bringt die comprimirte Luft mit Wasser in Berührung, welche diesem die zur Ausdehnung erforderliche Wärme benimmt, wodurch das Wasser friert.

Das Latentwerden der Wärme ist von größter Wichtigkeit im alltäglichen Leben. Im Winter sammeln sich auf Bergen und Hügeln große Mengen Schnee und Eis an, würden diese plötzlich schmelzen, sobald die Temperatur der Luft über den Nullpunkt des Thermometers stiege, so würden große Wassermassen in die Ebenen

hinabstürzen, diese überschwemmen, Thäler in Seen verwandeln und Alles, was sie in ihrem Laufe träfen, vernichten. Diesem wird dadurch vorgebeugt, daß das Eis erst eine bedeutende Menge Wärme aufnehmen muß, ehe es in flüssiges Wasser übergeht. Diese Wärme wird latent, verschwindet somit und das Aufthauen des Eises geschieht dadurch langsam und nur in dem Maße, als hinreichende Wärme zugeführt wird.

Füllt man ein Gefäß mit Eis und erwärmt es von außen, so wird man bemerken, daß die Temperatur unverändert den Nullpunkt des Thermometers zeigt, so lange noch Eis vorhanden ist. Die Gesammtmenge der Wärme, die auf diese Weise zugeführt ist, ist daher latent geworden, sie hat das Flüssigwerden des gefrorenen Wassers bedingt. Erwärmt man dann weiter, so wird das Quecksilber anfangen zu steigen, der Stand des Thermometers wird sich stets verändern, bis das Wasser anfängt zu kochen. In offenen Metallgefäßen geschieht dies bei gewöhnlichem Luftdruck stets bei 100°, man mag dann beliebig viel Wärme zuführen, die Temperatur des Wassers wird sich nicht mehr verändern, der Dampf zeigt ebenfalls keinen höheren Wärmegrad an. Der Ueberschuß der Wärme wird hier wieder gebunden, er verschwindet, indem er im Dampfe latent wird. Eine große Flamme erhöht nicht die Wärme des Wassers, sie dient nur dazu, es rascher in Dampf zu verwandeln. Es kann daher nur als Verschwendung bezeichnet werden, wenn man z. B. in der Küche sieht, wie Flüssigkeiten in heftig aufwallendem Sieden erhalten werden, deren Zweck doch nur darin besteht, die Vegetabilien oder sonstigen Gegenstände längere Zeit bei Kochhitze zu erhalten.

Die Quantität der Wärme, welche erforderlich ist, um Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln, ist weit größer als die Menge Wärme, welche Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt. Um die Quantität der Wärme, welche in beiden Fällen latent wird, zu bestimmen, vermische man zuerst ein Pfund Wasser von 0° mit einem Pfunde Wasser von 100°, die Mischung wird dann die zwischen beiden Punkten in der Mitte liegende Temperatur anzeigen, d. h. die Wärme des kalten Wassers wird um 50° zunehmen, das heiße Wasser wird 50° verlieren, die Gesammtmenge der Flüssigkeit zeigt daher eine Temperatur von 50°. Vermischt man ein Pfund siedendes Wasser mit einem Pfund Schnee oder Eis von 0°, so hat die Mischung nur eine Temperatur von 10°. Das siedende Wasser hat daher zuerst 80° Wärme abgeben müssen, um das Eis in Wasser von 0° zu verwandeln, und dann noch 10°, um dieses auf die obige Temperatur zu bringen. Die 80°, welche erforderlich waren, um das Eis zu schmelzen, sind daher für unsere Beobachtung verschwunden, sie sind latent geworden, während nur die 10°, die das Wasser erwärmten, mit dem Thermometer nachgewiesen werden können. Der Einfachheit halber und um Bruchtheile zu vermeiden, haben wir hier bei diesem Versuch runde Zahlen angenommen, genauer würde das Experiment ausfallen, wenn man gleiche Gewichte Eis von 0° und Wasser von 79° zusammenmischte, die Temperatur der Flüssigkeit würde dann 0° sein. Die Wärmemenge, welche beim Schmelzen des Eises gebunden wird, verhält sich daher zu der, welche erforderlich ist, um die Temperatur des Wassers um 1° zu erhöhen, wie 79 zu 1. Nach anderen Beobachtungen ergeben sich Zahlen, die von dieser um etwas abweichen. Die latente Wärme des Eises ist nach de la Prevostaye und Desains = 79,25; nach Faraday 79,24, bei einem anderen Versuche 79,06; nach Person im Mittel von sechs Versuchen = 80,00; nach Heß = 80,34. Die latente Wärme des Wasserdampfes bestimmt man auf die Weise, daß man Wasserdampf von 100° in eine gewogene Menge Wasser von 0° einströmen läßt und den Versuch unterbricht, sobald das Wasser den Siedpunkt erreicht hat. Bestimmt man dann die Gewichtszunahme, so wird man finden, daß $5\frac{1}{2}$ Th. Wasser 1 Th. Dampf condensirt haben und dadurch vom Nullpunkt bis zum Sieden erhitzt sind. Die latente Wärme des Dampfes ist daher 550, indem 550 Wärmegrade erforderlich waren, um $5\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 0° auf 100° zu bringen.

Die bei der Umwandlung in Dampf vom Wasser aufgenommene Wärme läßt sich bei der Dampfheizung auf verschiedene Weise nutzbar machen. Zur Heizung von Räumen läßt man Wasserdampf in Röhren in denselben circuliren, wobei die Röhren Wärme ausstrahlen, sobald sich der Dampf verdichtet. Wasser wird durch Einleiten heißer Dämpfe in Siedhitze gebracht. 1 Kilogr. Dampf von 100° C. verwandelt 5,37 Kilogr. Wasser von 0° C. in 6,37 Kilogr. Wasser von 100° C. — Es fehlt nicht an Versuchen, die latente Wärme der Körper durch Stoß oder Reibung frei und für die Technik nutzbar zu machen, z. B. zum Heizen der Zimmer, zur Dampferzeugung, ohne daß man jedoch bislang zu völlig befriedigenden Resultaten gelangt sein dürfte (Wagner's Jahresber. über die Fortschr. d. chem. Technologie 1856, 455).

Sieden und Verdunsten. Der Siedpunkt der Flüssigkeiten, welcher einen eben so bestimmten physikalischen Charakter bildet, als der Schmelzpunkt, hängt von zwei wesentlich verschiedenen Umständen ab, von ihrer chemischen Zusammensetzung und von dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Die Siedpunkte sämmtlicher Flüssigkeiten vergleicht man mit dem des Wassers und hat diesen bei einem atmosphärischen Drucke von 760 Millim. 100 nach der Celsius'schen Scala genannt. Verringert man den Druck, so sinkt der Siedpunkt, steigert man ihn, so ist mehr Wärme erforderlich, um Wasser zum Kochen zu bringen. Auf dem Gipfel des Montblanc, in einer Höhe von 4772 Metern, zeigt das Barometer nur 417 Millim., das Kochen des Wassers tritt schon bei 84° ein. In tiefen Schächten der Bergwerke muß man es mehrere Grade über 100 erwärmen, ehe es ins Sieden kommt. Durchschnittlich kann man annehmen, daß eine Differenz im Barometerstande von 27 Millim. den Siedpunkt um 1° verändere. Die Schwankungen, welche an ein und demselben Orte vorkommen, sind so bedeutend, daß das Wasser ohne Correctur für Barometerstand zwischen 98,5 und 101,8 zu sieden scheint. Dieses sind die in Paris für eine lange Reihe von Jahren beobachteten Extreme. Wir haben auf diesen Umstand schon früher

bei der Anfertigung des Thermometers aufmerksam gemacht. Unter normalen Umständen findet das Sieden stets Statt, sobald die Spannung des entstehenden Dampfes dem Druck der auf ihm lastenden Säule der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Von unten erhitzte Flüssigkeiten lassen in der Nähe des Siedpunktes ein eigenthümliches Geräusch, das **Singen**, hören, welches dadurch entsteht, daß auf dem Boden des Gefäßes entstehende Dampfblasen beim Aufsteigen sich in den oberen kälteren Schichten der Flüssigkeit verdichten.

Es können aber manche Umstände eintreten, welche die Temperatur, bei welcher das Wasser oder die Flüssigkeiten zu kochen beginnen, mehr oder weniger steigern. Erhitzt man z. B. Wasser in einem Glasgefäße mit völlig glatten Wänden, so zeigt das Thermometer häufig 101 bis 102°, ehe die Flüssigkeit anfängt zu kochen. Dieses scheint von einer Attraction der Flächen für die Dämpfe herzurühren. Denn wirft man in ein solches Gefäß ein Körnchen Sand mit scharfen Kanten oder einen Metalldraht, so findet die Dampfbildung so plötzlich Statt, daß häufig ein Theil der Flüssigkeit unter heftigem Aufbrausen aus dem Glase geschleudert wird (**Stoßen**). Fährt man aber fort mit dem Erwärmen, ohne fremdartige Körper in die Flüssigkeit zu bringen, so bilden sich die Dämpfe nach einiger Zeit, die Flüssigkeit geräth ins Kochen, aber unter sehr heftiger, häufig explosionsartiger Dampfentwicklung, da dann die ganze überschüssige Wärme auf einmal frei wird und eine große Menge Wasser in Gas verwandelt. Die Temperatur sinkt dabei auf 100°, darauf tritt wieder ein Stillstand ein, bis die Dampfblasen sich wieder einen Weg bahnen, so daß ein stoßweises Kochen stattfindet (Polyt. Centralbl. 1865, 1534). Wie unangenehm dieses ist, hat Jeder wohl im Laboratorium erfahren. Destillationsapparate laufen dabei Gefahr, zerbrochen zu werden, oder geschieht dieses nicht, so hat man wenigstens bedeutende Verluste an Substanz, da bei der plötzlichen Dampfbildung stets ein Theil desselben uncondensirt entweicht. Man vermeidet das stoßweise Sieden zum großen Theil, indem man Platindraht oder eckige Körper in die Flüssigkeit bringt, oder nach **Redwood**, indem man die inneren Wände der Gefäße versilbert oder vergoldet. Zuweilen tritt das stoßweise Kochen erst im Verlaufe der Destillation oder Siedung ein, wenn sich auf dem Boden des Siedgefäßes aus einer sich immer mehr concentrirenden Flüssigkeit feste Körper abscheiden, wie z. B. schwefelsaures Bleioxyd bei der Rectification von Schwefelsäure. In solchem Falle erhitzt man die Flüssigkeit besser seitlich, als von unten. Das Kochen der Flüssigkeiten geht im Allgemeinen am leichtesten von darin schwimmenden festeren Körpern aus. Bringt man z. B. Sägespäne in ein Gefäß mit Wasser, so wird man bemerken, daß die Dampfbildung namentlich an den Kanten der Späne stattfindet. Aber auch hiervon giebt es Ausnahmen. Eine Flüssigkeit, welche fein vertheilte unlösliche Kieselerde enthält, Salpetersäure, in der kleine Krystalle von salpetersaurem Silber schwimmen, wäßrige Lösungen, die mit Oel bedeckt sind, sieden unter heftigem Stoßen.

Bringt man in ein rothglühendes Metallgefäß einige Tropfen Wasser, so findet kein Sieden Statt, der Tropfen nimmt eine sphäroidale Gestalt an, seine Temperatur zeigt 95 bis 98°, die Verdampfung geschieht sehr langsam, bis das Gefäß unter die Rothglühhitze erkaltet. Erst dann kommt das Wasser mit der Oberfläche in Berührung und verdampft momentan, mit explosionsartigem Geräusch. Der Grund dieser Erscheinung beruht wohl darin, daß zwischen der Oberfläche des Metalls und dem unteren Theile des Wassers sich eine Dampfschicht bildet, die stark genug ist, um den ganzen Tropfen zu tragen; ist die Wärme der Unterlage nicht mehr hinreichend, um diese Schicht stets zu erneuern, so berührt die ganze Wassermasse das heiße Metall und wird dadurch so überhitzt, daß sie sich plötzlich in Dampf verwandelt. Diese Beobachtung scheint zuerst von **Eller** im Jahre 1746 gemacht zu sein, sie wurde aber erst von **Leidenfrost** 1756 genauer studirt und ist nach ihm benannt worden. Demselben Phänomen sind manche Explosionen von Dampfkesseln zuzuschreiben. Wenn die größte Menge des Wassers in einem Kessel verdampft ist und durch Nachlässigkeit des Wärters nicht ersetzt wird, so kann es sich ereignen, daß die Wände bis zum Rothglühen gelangen, der Rest des Wassers geht dadurch in den sphäroidalen Zustand über, und sobald die Wände durch Oeffnen der Feuerthüren erkalten, findet eine so mächtige Dampfbildung Statt, daß die Sicherheitsventile nicht mehr ausreichend sind, daß also Explosion erfolgen muß.

Der Dampf, welcher sich aus siedenden Flüssigkeiten erhebt, kann bei gleichem Luftdruck eine verschiedene Temperatur haben. So besitzt der aus stoßweise kochendem Wasser entwickelte Dampf eine etwas höhere Temperatur, als der wahre Siedpunkt des Wassers für den herrschenden Luftdruck angiebt. Kommt aber dieser Dampf mit einem kühleren Körper, z. B. einem eingehaltenen Thermometer in Berührung, so condensirt er sich theilweise zu Wasser und dieses verdampft nun von den durch es benetzten Gegenständen, indem es sie stetig auf der dem dermaligen Luftdruck entsprechenden Siedtemperatur des reinen Wassers erhält. Aus siedenden Salzlösungen aufsteigende Dämpfe besitzen, wenn jegliche Abkühlung derselben vermieden wird, eine der siedenden Flüssigkeit gleiche Temperatur; kommen aber die Dämpfe mit kühleren Körpern in Berührung, z. B. mit einem Thermometer, an welchen sie sich theilweise verdichten, so ist ihre Temperatur constant diejenige, bei welcher ihre Spannkraft dem Druck der Luft das Gleichgewicht hält. Bei **Bestimmung des Siedpunktes** ist es deshalb zweckmäßiger, das Thermometer nicht in die siedende Flüssigkeit selbst, sondern in den daraus entwickelten Dampfstrom zu tauchen.

Der Siedpunkt des Wassers wird durch Beimischungen von anderen Körpern verändert. Ein Gemisch von Alkohol und Wasser siedet bei niedrigeren Temperaturen, als reines Wasser, Salzlösungen kochen erst über 100° und zwar bei einer um so viel höheren Temperatur, je mehr feste Bestandtheile sie enthalten. Bei wasserhaltigem Alkohol destilliren beide zusammen über, das Wasser dunstet in dem Alkoholdampfe ab, die Temperatur des Dampfes wird daher dem Siedpunkte entsprechen und sich nach dem Verhältniß des Alkohols zum Wasser richten. Bei Salzlösungen verdampft

nur das Wasser, die Temperatur des Dampfes kann daher nicht über 100° steigen. Der Einfluß der Quantität des gelösten Salzes geht aus folgender Tabelle hervor:

	Quantität des Salzes, welche in 100 Theilen der Flüssigkeit enthalten ist.	Siedpunkt.	Beobachter.
Glaubersalz	31,5	100,6	
Sublimat	—	101,1	
Cyanquecksilber	35	101,1	
Krystallisirtes essigsaures Kupfer	16,5	101,1	
Weinstein	9,5	101,1	
Salpetersaurer Baryt	26,5	101,1	
Schwefelsaures Kali	17,5	101,7	
Essigsaures Blei	41,5	101,7	
Salpetersaures Blei	52,5	102,3	
Eisenvitriol	64	102,3	
Kupfervitriol	45	102,3	
Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali	40	102,8	
Borsäure	—	103,3	Griffiths
Chlorsaures Kali	40	103,3	
Ferrocyankalium	55	103,3	
Oxalsaures Ammoniak	29	103,3	
Kohlensaures Natron	—	104,4	
Chlorbarium	45	104,4	
Alaun	52	104,4	
Zinkvitriol	45	104,4	
Oxalsaures Kali	40	104,4	
Phosphorsaures Natron	—	105,6	
Borax	52,5	105,6	
Saures schwefels. Kali	—	105,6	
Schwefelsaure Magnesia	57,5	105,6	
Chlornatrium	30	106,7	
Dasselbe	gesättigt	109,0	Faraday
Salpetersaurer Strontian	53	106,7	Griffiths
Weinsaures Kali	68	112,2	„
Dasselbe	gesättigt	116,7	Faraday
Oxalsäure	gesättigt	112,2	Griffiths
Schwefelsaures Nickel	65	112,6	„
Chlorammonium	50	113,3	„
Dasselbe	gesättigt	114,4	Faraday
Salpetersaures Kali	74	114,4	Griffiths
Dasselbe	gesättigt	115,6	Faraday
Weinsaures Kali-Natron	90	115,6	Griffiths
Essigsaures Natron	60	124,4	„
Salpetersaures Natron	60	119,0	„
Kohlensaures Kalj	gesättigt	140,0	Faraday
Kali	„	157,8	Griffiths
Salpetersaures Ammoniak	„	182,2	„
Natron	„	215,5	„

Der Einfluß der Zusammensetzung auf den Siedpunkt läßt sich namentlich bei organischen Verbindungen leicht nachweisen. Ein Körper siedet im Allgemeinen um so leichter, je mehr Atome Wasserstoff er im Verhältniß zu den übrigen Elementen enthält. Durch Kopp's Untersuchungen kann man bei homologen Reihen das Gesetz aufstellen, daß eine Differenz von C_2H_2 stets einer Siedpunktsdifferenz von ungefähr 19° entspricht. In einzelnen Fällen ist dieses nicht genau zutreffend, man kann dann aber wohl annehmen, daß die Bestimmungen des Siedpunktes entweder nicht mit vollkommen chemisch reinen Körpern ausgeführt oder daß bei der Beobachtung nicht alle nöthige Sorgfalt angewendet worden ist. Es ist dabei vor allen Dingen erforderlich, daß der Barometerstand genau beobachtet werde, daß die Temperatur des Quecksilberfadens im Thermometer, welcher sich außerhalb der Berührung des Dampfes befindet, genau bestimmt, daß das Sieden hinreichend lange Zeit unterhalten werde und gleichmäßig stattfinde, daß sich in dem Glase Platindraht befinde und endlich, daß die entsprechenden Correcturen angebracht werden.

Die Richtigkeit des oben angeführten Gesetzes ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

		Siedpunkt.	Differenz.	Berechnung.
$C_2H_2O_4$	Ameisensäure	100°		
$C_4H_4O_4$	Essigsäure	120°	20°	1 . 19 = 19°
$C_8H_8O_4$	Buttersäure	156°	56°	3 . 19 = 57°
$C_{10}H_{10}O_4$	Valeriansäure	175°	75°	4 . 19 = 76°
$C_{12}H_{12}O_4$	Capronsäure	198 b. 209°	98° b. 189°	5 . 19 = 95°
$C_{16}H_{26}O_4$	Caprolsäure	236°	136°	7 . 19 = 133°

Die Alkohole verhalten sich ebenso wie die Säuren, denn:

		Siedpunkt.	Differenz.	Berechnung.
$C_2H_4O_2$	Methylalkohol	60°		
$C_4H_6O_2$	Aethylalkohol	78,5°	18,5°	1 . 19 = 19
$C_6H_8O_2$	Propylalkohol	96,5°	36,5°	2 . 19 = 38
$C_8H_{10}O_2$	Butylalkohol	112°	52°	3 . 19 = 57
$C_{10}H_{12}O_2$	Amylalkohol	132°	72°	4 . 19 = 76

Der Siedpunkt einer Säure liegt um 40° höher als der des dieser Säure entsprechenden Alkohols, welcher sich von der Säure um 2 Wasserstoff mehr und 2 Sauerstoff weniger unterscheidet. Denn:

	Siedpunkt.
Ameisensäure $C_2H_2O_4$	100°
Methylalkohol $C_2H_4O_2$	60°
Differenz	40°
Essigsäure $C_4H_4O_4$	120°
Aethylalkohol $C_4H_6O_2$	78,5°
Differenz	41,5°
Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$	175°
Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	132°
Differenz	42°

Die Differenz der Säurehydrate und ihrer Aethyl- und Methylverbindungen geht aus Folgendem hervor:

		Siedpunkt.	Differenz.
Ameisensäure	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	100°	
Ameisensäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	36°	— 64°
Ameisensäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	55°	— 45°
Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	120°	
Essigsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	55°	— 65°
Essigsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	78°	— 46°
Buttersäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	156°	
Buttersäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	93°	— 63°
Buttersäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	112°	— 44°
Valeriansäure	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	175°	

		Siedpunkt.	Differenz.
Valeriansäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	112°	— 63°
Valeriansäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	131°	— 44°
Capronsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	198 b. 209°	
Capronsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	150°	— 48 b. 59°
Capronsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	162°	— 36 b. 47°

Aetherarten, die gleiche Zusammensetzung haben, haben gleiche Siedpunkte.

	Siedpunkt.
Essigsäuremethyläther $C_4H_4O_4$	55,7°
Ameisensäureäthyläther $C_4H_4O_4$	55,5°
Ameisensäureamyläther $C_{12}H_{12}O_4$	116°
Valeriansäuremethyläther $C_{12}H_{12}O_4$	114°
Essigsäureamyläther $C_{14}H_{14}O_4$	133,3°
Valeriansäureäthyläther $C_{14}H_{14}O_4$	133,2°

Der Siedpunkt einer Säure liegt um ungefähr 80° höher, als derjenige einer Aetherart, welche mit ihr gleiche Zusammensetzung hat:

	Siedpunkt.	Differenz.
Essigsäure $C_4H_4O_4$	120°	83°
Ameisensäuremethyläther $C_4H_4O_4$	37°	
Buttersäure $C_8H_8O_4$	164°	90°
Essigsäureäthyläther $C_8H_8O_4$	74°	
Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$	175°	73°
Buttersäuremethyläther $C_{10}H_{10}O_4$	102°	

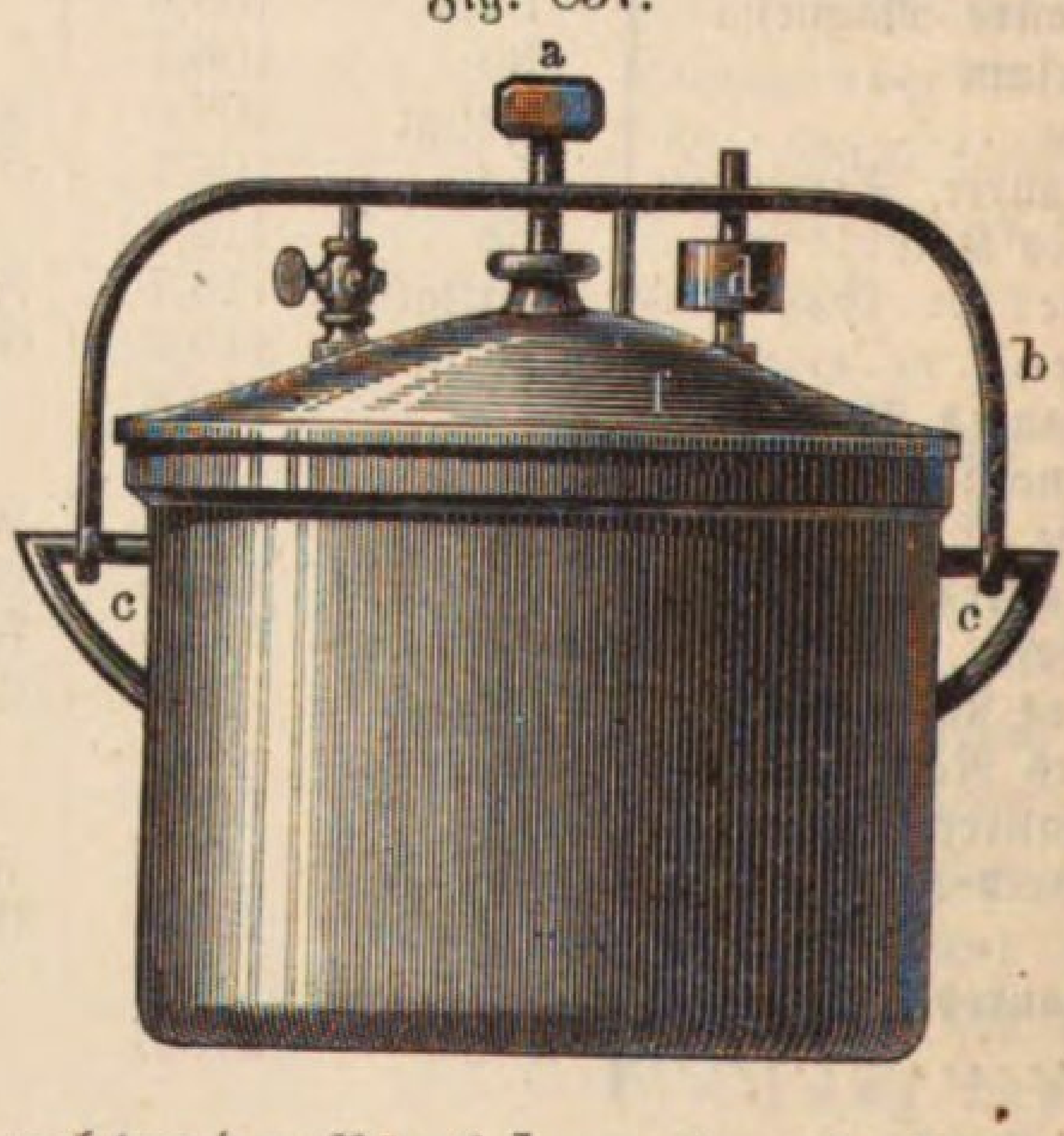
Die Siedpunkte verschiedener Körper sind (S. 112 bis 118) mitgetheilt.

Die Erniedrigung des Siedpunkts bei Hinwegnahme des atmosphärischen Drucks wird in manchen technischen Operationen angewendet, namentlich bei solchen, wo die zu verdampfenden Flüssigkeiten durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft verändert oder durch größere Hitze leiden würden. Das erste findet Statt beim Verdampfen vegetabilischer Extracte für den Gebrauch in der Pharmacie und Färberei, das letztere in der Zuckerfabrikation. In den meisten Apotheken stellt man die Extracte dar, indem man die wäßrigen Auszüge der Pflanzen im Wasserbade unter stetem Umrühren entweder bis zur Syrupsconsistenz oder zur Trockne verdunstet. Dabei kommt die Masse stets mit neuen Luftmengen in Berührung, die Extractivstoffe werden mehr und mehr dadurch verändert; dieses kann ganz vermieden werden, wenn man statt dessen Vacuumapparate anwendet. Die Anschaffung solcher Apparate ist allerdings für den Einzelnen zu kostspielig, würden sich aber die Apotheker einer Provinz oder eines Bezirks vereinen, so könnten sie sich sicherlich bessere und wirksamere Präparate verschaffen, als bisher möglich war. Die Wichtigkeit des Vacuumapparats in der Zuckerfabrikation ist längs anerkannt und erst seit der Einführung desselben hat dieser Zweig der Industrie einen so hohen Aufschwung genommen. Der Rohrzucker verwandelt sich beim Erhitzen sehr leicht in eine andere Zuckerart, die nicht krystallisirbar ist und durch fortgesetztes Erwärmen eine schwarze Farbe annimmt, sie ist unter dem Namen Syrup oder Melasse bekannt. Die Bildung dies[illegible] zum größten Theil vermieden, wenn [illegible] chluß der Luft und im luftverdünnten Raume verkocht werden. Früher wandte man den Vacuumapparat nur in Europa zum Raffiniren des Zuckers an, in neuerer Zeit hat man ihn aber auch in den Colonien in der Rohfabrikation eingeführt. Sobald sein Gebrauch dort erst allgemein wird, muß eine völlige Umgestaltung des Zuckergeschäfts eintreten, indem einestheils der Pflanzer in Stand gesetzt ist, ein weit besseres Rohmaterial zu liefern, und anderentheils dieses auch zu billigerem Preise abgeben kann, indem die Masse des erzeugten, fast werthlosen Syrups bedeutend verringert wird.

Ebenso wie ein verringerter Druck den Siedpunkt der Flüssigkeiten erniedrigt, so wird er durch erhöhten Druck gesteigert. Man kann Wasser in geschlossenen Gefäßen beliebig hoch erhitzen, ohne daß es ins Sieden kommt, bis der Druck so stark wird, daß die Dämpfe sich einen Ausweg bahnen, indem sie das Gefäß zertrümmern. Unter mäßigem Drucke kann man aber Wasser auf 120 bis 130° erwärmen, indem man es in einen starken eisernen Kessel, der mit einem Sicherheitsventil versehen ist, bringt — dies ist der Papin'sche Topf oder Digestor. Man wendet ihn an, um Knochen und Horn bei einer höheren Temperatur zu digeriren, Speisen rascher zu kochen u. dgl. m.

Für letzteren Zweck werden auf den Oberharzer Eisenhütten (Altenau-Lerbacher-Eisenhüttenadministration in Zellerfeld) Kochtöpfe von nachstehender Form (Fig. 837) von 7 Zoll Weite und $4^3/_4$ Zoll Tiefe bis $14^3/_4$ Zoll Weite und 11 Zoll Tiefe bei 7 bis 34 Pfd. Gewicht zu 2 bis 6 Thlr. angefertigt. *a* Schraube,

Fig. 837.



mittelst welcher der Bügel *b*, an den Henken *c* beweglich, und der Deckel *f* mehr oder weniger fest auf den Topf gemacht werden kann. Soll der Deckel abgenommen werden, so dreht man die Schraube so weit, daß sich der Bügel *b* hinreichend senkt, um mit seinem Haken von den Henken *c* genommen zu werden. *d* Kegel-Sicherheitsventil, mit einer Bleischeibe beschwert. *e* Hahn zum Ablassen des Dampfes nach beendigtem Kochen.

Die Verdunstung unterscheidet sich vom Sieden dadurch, daß die erstere bei jeder Temperatur stattfindet, während das letztere nur bei größerer Wärme eintreten kann. Die Verdunstung geschieht natürlich um so

viel leichter, je flüchtiger eine Verbindung ist, je niedriger also ihr Siedpunkt liegt. Alkohol verdunstet rascher als Wasser, Aether wieder rascher als Alkohol. Alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme derer, die sich mit den Bestandtheilen der Luft vereinen, verschwinden, verwandeln sich allmälig in Dämpfe, wenn sie hinreichend lange Zeit mit der Luft in Berührung sind. Schwefelsäure kann nicht verdunsten, weil sie eine große Affinität zu dem Wasser, welches stets in der Luft vorhanden ist, hat; ihr Volum wird daher fortwährend zunehmen, bis ein Maximum erreicht ist, aber auch dann kann keine Verdunstung eintreten, weil sie dadurch concentrirter würde und wieder Wasser aufnehmen müßte.

Die Schnelligkeit der Verdunstung hängt theils von der Größe der der Luft dargebotenen Oberfläche ab, theils von dem Zustande der Atmosphäre. Ist die Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt, so findet beim Wasser keine Verdunstung mehr Statt, weil die Luft dann keinen Wasserdampf mehr aufnehmen kann; ist sie dagegen völlig trocken, so verwandelt sie rasch eine neue Menge Wasser in Dampf. Man wendet dies im chemischen Laboratorium häufig an, um Flüssigkeiten allmälig und ohne Anwendung von Wärme zu concentriren. Zu dem Zwecke stellt man sie in flachen Schalen über ein Gefäß mit concentrirter Schwefelsäure und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke, die Säure absorbirt dabei den Wasserdampf, sobald er sich bildet, und veranlaßt so eine ununterbrochene Verdunstung. Bei windigem Wetter verdunstet das Wasser weit schneller als bei ruhiger Luft, weil die mit Wasserdampf beladenen Luftschichten dann beständig durch neue, weniger Feuchtigkeit führende ersetzt werden.

Verdunstende Flüssigkeiten kühlen sich ab, indem die entweichenden Dämpfe ihnen Wärme entziehen, und zwar um so mehr, je niedriger ihr Siedpunkt liegt (Aether, Alkohol), am stärksten Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind (Kohlensäure, schweflige Säure ꝛc.). Man benutzt dieses Verhalten z. B. zur Bildung von künstlichem Eis (S. 124), zur Condensation von Gasen zu Flüssigkeiten oder Flüssigkeiten zu festen Körpern. Faraday brachte Quecksilber in einem weißglühenden Platintiegel zum Gefrieren, indem er starre Kohlensäure mit Aether befeuchtet in den Tiegel warf und in das den sphäroidischen Zustand (S. 128) annehmende, die niedrige Temperatur behaltende Gemenge Quecksilber in einem Metallschälchen eintauchte. In heißen Klimaten, wo das Thermometer niemals unter 4° C. steht, bereitet man sich auf die Weise Eis, daß man im Winter bei klarem trocknen Wetter flache Gruben, etwa 4 bis 5 Fuß weit und 4 Zoll tief in die Erde macht, dieselben mit trocknem Stroh ausfüllt und auf dieses 3 bis 4 Zoll hohe Schüsseln mit Wasser stellt. Andern Morgens findet man dasselbe in Eis verwandelt, indem die herrschenden trocknen Winde das verdunstende Wasser begierig aufnehmen und dadurch das Wasser abkühlen. Am stärksten ist die Eisbildung bei recht heiterem Himmel und ruhiger Luft, wird dagegen verhindert durch Wolken, an denen sich die von der Erde ausgesandten Wärmestrahlen brechen und die Erde wieder erwärmen. Das Bedecken der Mistbeete mit Strohmatten und Fenstern hält die aus der Erde ausstrahlende Wärme in derselben zurück. Auf denselben Erscheinungen beruht der Frost, den man beim Naßwerden empfindet, das leichte Frieren von nassem, dem Luftzuge ausgesetztem Zeug u. s. w.

Wie bereits bemerkt, sättigt sich durch Verdunstung der Gewässer an der Oberfläche der Erde die Luft mehr oder weniger mit Wasserdunst. Zur Erkennung dieses Sättigungsgrades oder der Spannkraft des atmosphärischen Dampfes in einem bestimmten Luftvolum bedient man sich der Hygrometer, am bequemsten des August'schen Psychrometers. Dieses besteht aus zwei an einem gemeinschaftlichen Stative befestigten Thermometern, von denen das eine mit einem Leinwandläppchen umgeben ist, welches durch capillare Auffaugung aus einem darunter stehenden Glase befeuchtet erhalten wird. Je weniger Wasserdampf die Luft enthält, um so auffallender ist die Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermometern, indem die an der nassen Thermometerkugel vorbeistreichenden Luftmengen auf Kosten eines Theiles ihres eigenen Wärmeinhalts um so mehr Wasserdampf aufnehmen können, bis sie damit gesättigt sind. Die atmosphärische Dampfspannung e in Millimetern Quecksilberhöhe ergiebt sich aus der Temperaturdifferenz beider Thermometer aus nachstehender Formel:

$$e = e' - 0{,}00077\,(t - t')\,b,$$

worin e' das der Temperatur des nassen Thermometers entsprechende, aus den später angegebenen Tabellen von Regnault oder Magnus zu ersehende Spannungsmaximum in Millimetern, $t - t'$ die Temperaturdifferenz und b der dermalige Barometerstand in Millimetern. Ergiebt sich z. B. $e = 7{,}2$ und es beträgt bei $t = 16^0$ C. die Spannung der ganz gesättigten Luft nach den angeführten Tabellen $= 14{,}42$, so hat man, da die in einem gegebenen Raume eingeschlossenen Gewichtsmengen eines Gases oder Dampfes sich wie ihre Spannkräfte verhalten, das Verhältniß $\frac{7{,}2}{14{,}42}$, d. h. die Luft war im vorliegenden Falle halb mit Wasserdampf gesättigt.

Um mit Feuchtigkeit geschwängerte Gase oder Luft zu trocknen, leitet man sie durch ein mit Chlorcalcium oder mit gröblich zerschlagenem und mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtetem Bimstein gefülltes Glasrohr, mit welchem man mittelst eines Kautschukrohrs einen Aspirator in Verbindung setzt, am einfachsten in Gestalt einer dreihalsigen Flasche, deren einer Hals mit dem Glasrohr verbunden und durch den zweiten ein Heber eingeführt wird, während der dritte zum Einfüllen von Wasser mit einem Trichterrohr versehen ist. Oeffnet man den mit Quetschhahn versehenen Glasheber, so dringt durch das Chlorcalciumrohr ebenso viel Luft ꝛc. ein, als Wasser aus dem Aspirator abfließt, und damit diese trocken bleibt, legt man zwischen Chlorcalciumrohr und Aspirator eine Glasröhre, welche, wenn sie mit trocknem Gas ꝛc. gefüllt ist, an beiden Enden zugeschmolzen wird. Soll der Aspirator während der Operation mit Wasser wieder gefüllt werden,

so lüftet man den Stöpsel des Heberrohrs und gießt Wasser durch den Trichter nach.

Zur Entfernung der hygroskopischen Feuchtigkeit fester Körper, z. B. bei chemischen Analysen, bringt man dieselben, wenn sie keine höhere Temperatur vertragen können, in einem abgeschlossenen trocknen Raume, z. B. einer auf einer Glasplatte dicht schließenden Glasglocke, mit wasserabsorbirenden Substanzen (Aetzkali, Chlorcalcium, wasserfreier Schwefelsäure) zusammen, indem man die zu trocknende Substanz in einem Uhrglase, Porzellantiegel rc. auf einem Drahtdreifuß über der ebenfalls in einem Gefäße befindlichen Trocknungssubstanz aufstellt. Zum Trocknen bei 100° C. wendet man ein Wasserbad in verschiedener Gestalt an. Gewöhnlich besteht dasselbe aus zwei in einander gesetzten Blechkästen, deren Zwischenraum durch eine Oeffnung an der Oberfläche mit Wasser gefüllt wird. Eine zweite Oeffnung ebendaselbst enthält ein Thermometer. Der zu trocknende Körper wird in den inneren, mit einer Thür verschließbaren Kasten eingesetzt und das Wasser über einer Wärmequelle ins Sieden gebracht. Wendet man statt Wasser Oel an, so lassen sich höhere Temperaturen als 100° hervorbringen. Luftbäder sind Blechkästen mit einer Thür und einem Thermometer, welche durch eine untergesetzte Lampe bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt werden. Das Trocknen wird befördert, wenn man während desselben über die Substanz durch Chlorcalcium getrocknete, mittelst eines Aspirators angesogene Luft leitet. Zum Trocknen im Großen in Trockenstuben leitet man von oben heiße Luft ein, welche unten in einen Schornstein abzieht. Die auf Hürden liegende Substanz wird allmälig nach oben gerückt.

Wird ein Körper in einem Gefäß (z. B. einer Retorte, Kolben, Blase) in Dampfform versetzt und der Dampf in einem damit verbundenen zweiten Gefäß (Vorlage) condensirt, so nennt man den Proceß Destillation, wenn die Dämpfe der Substanz in flüssigem Zustande, und Sublimation, wenn sie in festem Zustande sich niederschlagen. Der erstere Proceß wird häufig angewendet, um leichter flüchtige Substanzen von schwerer flüchtigen zu trennen. Mischungen von Flüssigkeiten mit nahezu gleichen Siedpunkten lassen sich auf diese Weise nicht trennen; im entgegengesetzten Falle gehen beim Beginn des Siedens vorzugsweise Dämpfe der flüchtigeren Substanz über, später immer mehr solche der schwerer flüchtigen, bis diese ganz vorwalten. Sollen die bei verschiedenen Siedetemperaturen oder zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen, bei der sogenannten fractionirten Destillation, übergegangenen Destillate gesondert aufgefangen werden, so muß jede einzelne Portion gewöhnlich einer noch ein- oder mehrmaligen fractionirten Destillation unterworfen werden, um einen oder mehrere Bestandtheile der ursprünglichen Flüssigkeit nahezu rein zu erhalten. Zur Verringerung dieser Destillationen richtet man die Abkühlung zweckmäßig so ein, daß man mehrere Vorlagen hinter einander legt; in der vordersten verdichtet sich dann der Dampf der bei höherer Temperatur siedenden Flüssigkeit (z. B. Alkohol), in der hinteren derjenige der bei niedrigerer Temperatur siedenden (z. B. Aether), wenn man die Vorlagen passend abkühlt. Nach diesem Princip scheidet man z. B. im Großen bei der Spiritusgewinnung Alkohol und Wasser. Beispiele für Destillationsprocesse finden sich in den Artikeln Aether, Alkohol rc., für Sublimationen in den Artikeln Arsen, Jod rc.

Elastische Kraft des Dampfes. Wenn verschiedene Flüssigkeiten bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt werden, so bilden sie verschiedene Mengen von Dampf. Das Wasser zeichnet sich dadurch aus, daß es mehr Dampf erzeugt, als irgend eine andere Flüssigkeit. Die folgende Tabelle giebt die Volumina Dampf beim Siedpunkt der darin verzeichneten Flüssigkeiten an:

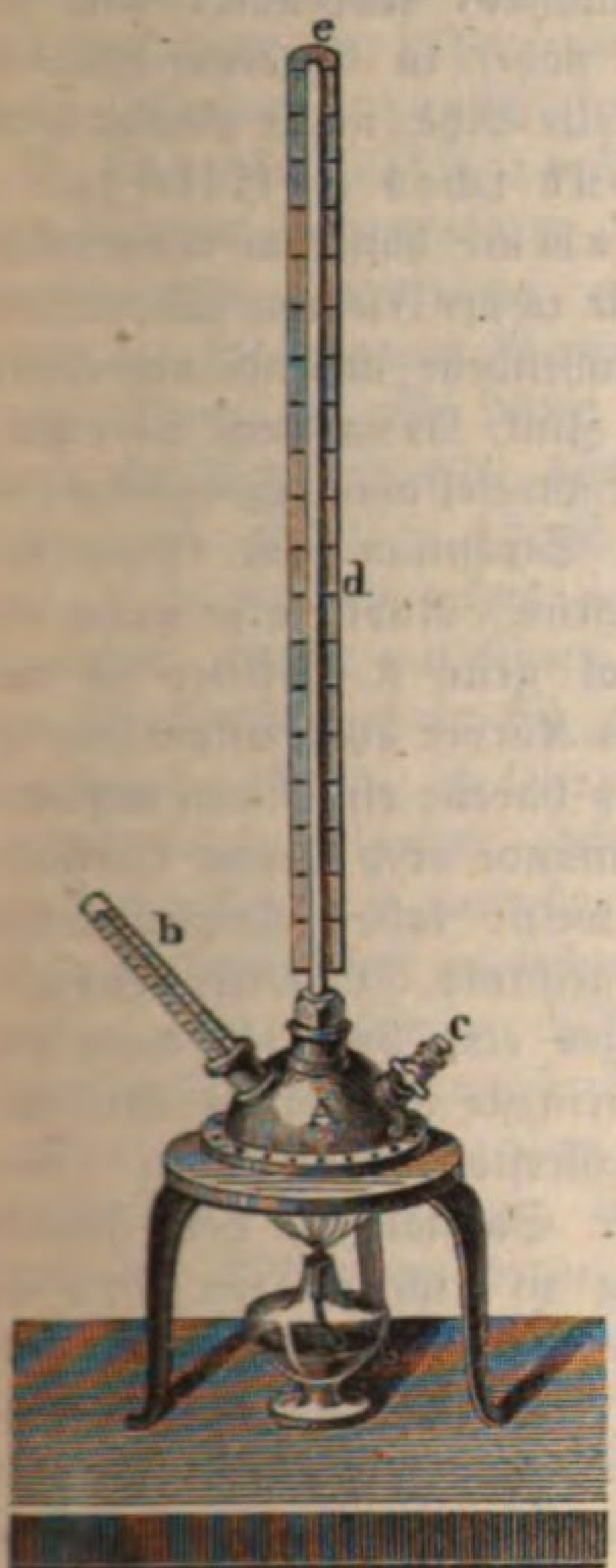
1	Cubikzoll	Wasser	giebt beim	Siedpunkt	1696	Cubikzoll	Dampf
1	„	Alkohol	„ „	„	528	„	„
1	„	Aether	„ „	„	298	„	„
1	„	Terpentinöl	„ „	„	193	„	„

Die Anwendung des Dampfes zum Treiben von Maschinen beruht darauf, daß sich ein kleines Volum Wasser unter dem Einfluß der Wärme in ein großes Volum Dampf verwandelt. Obgleich das Wasser mehr Wärme erfordert, um in Dampf überzugehen, so ist es doch wegen der großen elastischen Kraft des Dampfes jeder anderen Flüssigkeit vorzuziehen, selbst wenn man diese um eben so billigen Preis sich verschaffen könnte. Erhitzt man Wasserdampf für sich allein, so folgt er dem allgemeinen Gesetz für die Ausdehnung der Gase durch die Wärme; erwärmt man aber Wasser in einem geschlossenen Gefäße, so wird stets neuer Dampf erzeugt, dessen Spannkraft zuletzt so groß wird, daß er selbst die stärksten Gefäße zertrümmert.

Der Papin'sche Topf, dessen wir schon oben erwähnt haben, kann dazu dienen, um die elastische Kraft des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen zu zeigen. Dieser Apparat, der in Fig. 838 dargestellt ist, besteht aus einem kugelförmigen Gefäß a, in dem ein Thermometer b, ein Hahn c und eine lange oben und unten offene Glasröhre d dampfdicht befestigt sind. Das untere Ende der Röhre d mündet in Quecksilber, auf dem eine Quantität Wasser schwimmt; neben der Röhre ist eine Scala angebracht, um den Stand des Quecksilbers ablesen zu können. Im Anfange öffnet man den Hahn, bringt dann das Wasser durch eine Spirituslampe ins Kochen und setzt dieses so lange fort, bis alle Luft aus dem Apparate entwichen ist. Das Thermometer zeigt dabei eine Temperatur von 100° an, das Quecksilber verändert seinen Stand in der langen Röhre nicht, da das Sieden hier unter gewöhnlichem Luftdruck stattfindet. Schließt man aber den Hahn, so findet ein Steigen des Thermometers und des Quecksilbers im dem Rohre Statt. Das letztere wird bald einen Stand von 760 Millimeter erreichen und zeigt dadurch an, daß der Dampf in dem Gefäße einen doppelt so hohen Druck, als dem der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Man sagt dann, die elastische Kraft des Dampfes ist

gleich zwei Atmosphären. Bei fortgesetztem Erhitzen steigt das Quecksilber mehr und mehr, so daß es allmälig einen Druck von 3, 4, 5 Atmosphären anzeigt.

Fig. 838.



Dulong und Arago haben auf Veranlassung der Pariser Akademie der Wissenschaften eine großartige Arbeit zur Bestimmung der elastischen Kraft oder der Spannkraft des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen vorgenommen. Die Resultate derselben sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben; es geht daraus hervor, daß, in dem Verhältniß, als die Temperatur steigt, eine geringere Wärmemenge erforderlich ist, um eine gleich große Kraft hervorzubringen, als bei niedrigeren Temperaturen. Wenn man den atmosphärischen Druck oder die Spannkraft des Wasserdampfes bei 100° als Einheit annimmt, so ist sie bei 112,2° anderthalbmal, bei 121,4° zweimal so groß. 21,4° sind also erforderlich, um die Elasticität zu verdoppeln, sie wird dann aber schon durch 13,7° verdreifacht, durch 10,3° vervierfacht u. s. f. Die elastische Kraft steigt daher bedeutend rascher als die Temperaturzunahme. Aus diesem Grunde wendet man stets zur Bewegung von Maschinen solchen Dampf an, der unter hohem Druck erzeugt wird, da man mit diesem bei Anwendung von verhältnißmäßig weniger Brennmaterial weit größere Kraftäußerungen erhält, als bei solchem, der unter geringem Druck entsteht.

Spannkraft des Dampfes bei hohen Temperaturen.

Spannkraft des Dampfes, den Atmosphärendruck = 1 = 760 Millim. Quecks.	Temperatur.	
1	100	Grad.
1½	112,2	„
2	121,4	„
2½	128,8	„
3	135,1	„
3½	140,6	„
4	145,4	„
4½	149,06	„
5	153,08	„
5½	156,8	„
6	160,2	„
6½	163,48	„
7	166,5	„
7½	169,37	„
8	172,1	„
9	177,1	„
10	181,6	„
11	186,03	„
12	190	Grad.
13	193,7	„
14	197,19	„
15	200,48	„
16	203,6	„
17	206,57	„
18	209,4	„
19	212,1	„
20	214,7	„
21	217,2	„
22	219,6	„
23	221,9	„
24	224,2	„
25	226,3	„
30	236,2	„
35	244,85	„
40	252,55	„
45	259,52	„
50	265,89	„

Spannkraft des Dampfes für verschiedene Temperaturen

in Graden des Luftthermometers in Millimetern Quecksilberhöhe nach Magnus.

° C.	Quecks. Millim.	° C.	Quecks. Millim.	° C.	Quecks. Millim.
— 20	0,92	+ 14	11,88	+ 35	41,89
— 15	1,40	15	12,68	40	54,97
— 10	2,11	16	13,52	45	71,43
— 5	3,12	17	14,41	50	91,97
0	4,53	18	15,35	55	117,38
+ 1	4,87	19	16,35	60	148,58
2	5,23	20	17,40	65	186,60
3	5,62	21	18,51	70	232,61
4	6,03	22	19,68	75	287,90
5	6,47	23	20,91	80	353,93
6	6,94	24	22,21	85	432,30
7	7,44	25	23,58	90	524,78
8	7,96	26	25,03	95	633,31
9	8,53	27	26,55	100	760,00
10	9,13	28	28,15	105	907,16
11	9,75	29	29,83	110	1077,26
12	10,42	30	31,60	115	1272,99
13	11,13				

Man benutzt den Dampf zur Hervorbringung mechanischer Leistungen, z. B. zum Heben von Flüssigkeiten auf ein höheres Niveau, indem man auf die Flüssigkeit in einem luftdicht verschlossenen Behälter (Druckfaß) Dampf treten läßt, welcher dann die Flüssigkeit in Röhren empordrückt; ferner und hauptsächlich zum Betrieb der Dampfmaschinen.

Brennmaterialien*). — Eintheilung. Nach ihrem Vorkommen lassen sich die Heizstoffe in vegetabile (Holz) und fossile (Torf, Braunkohle,

*) Nachweis über die in den folgenden Abschnitten benutzte Literatur: Dumas' Handbuch der angewandten Chemie; Knapp's und Bolley's chemische Technologie; Miller's Chemistry; Karmarsch und Heeren's technisches Wörterbuch; Schubarth's technische Chemie; Payen's Gewerbschemie; Cahours' Leçons de Chimie; Boussingault, die Landwirthschaft in ihrer Beziehung zur Chemie 2c., deutsch von Dr. Gräger; Liebig's und

Steinkohle) eintheilen, welche letzteren aus ersteren entstanden sind. Außer variablen Mengen von unorganischen Bestandtheilen (*Asche*) und *hygroskopischem Wasser* enthalten sie sämmtlich *Sauerstoff*, *Wasserstoff* und *Kohlenstoff*, manche auch *Stickstoff* in verschiedenen Verhältnissen und von diesen hängt hauptsächlich ihr chemisches und physikalisches Verhalten ab. Durch Einwirkung von Luft und Wasser unter mehr oder weniger starkem Druck, durch Verwesungs- und Vermoderungsprocesse, ist die Holzfaser allmälig zersetzt, ihre Bestandtheile haben sich anders angeordnet, mit der längeren Dauer dieser Processe ist der Sauerstoff durch Bildung von Wasser, Kohlensäure ꝛc. immer mehr und mehr geringer geworden, während der Kohlenstoff, obgleich auch theilweise vergast (in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff), sich angereichert hat und das organische Gewebe immer mehr verschwunden ist. Nach ihrem Alter, also nach ihrem zunehmenden Kohlenstoffgehalt, lassen sich die Brennstoffe in nachstehender Reihenfolge aufführen: Holz, Torf, fossiles Holz oder holzartige Braunkohle, eigentliche oder dichte Braunkohle, Steinkohle und Anthracit. *Regnault* und *Fremy* (*Dingler's* Journ. 162, 190) haben durch neuere Versuche nachgewiesen, daß die Brennstoffe in Gemäßheit ihres Alters, also ihres Zersetzungszustandes, sich gegen gewisse Reagentien (Aetzkali, unterchlorigsaure Alkalien, Schwefelsäure und Salpetersäure) verschieden verhalten. Aehnliche Umwandelungen, wie die eben angegebenen, erleiden die Brennstoffe, wenn man sie unter Luftabschluß einer höheren Temperatur aussetzt (*trockne Destillation*, *Verkohlung*), wobei unter Entweichen von Gasen und Dämpfen ein Theil des Kohlenstoffs (*Kohle*, *Kohks*) zurückbleibt, welcher eine höhere Verbrennungstemperatur liefert, als das rohe Verbrennungsmaterial, woraus derselbe entstanden. Unter Umständen kann es sich empfehlen, den festen Brennstoff nicht direct zur Verbrennung anzuwenden, sondern denselben zuvor in brennbare Gase (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas) zu verwandeln und diese zu verbrennen. Je nachdem die Brennstoffe in dem einen oder anderen Zustande zur Verbrennung kommen, theilt man sie in *rohe* oder *natürliche*, *künstliche* oder *verkohlte* und *gasförmige Brennmaterialien*; seltener kommen *flüssige* zur Anwendung.

Verbrennung. Unter *Verbrennung* versteht man gewöhnlich die Vereinigung einfacher oder zusammengesetzter Körper, unter Auftreten von Licht und Wärme (Feuer), mit Sauerstoff. Verharrt dabei die verbrennende Substanz im festen Zustande, so nennt man die Feuererscheinung *Glühen* (z. B. bei verkohlten Brennstoffen), nimmt sie dagegen Gasform (Schwefel, Phosphor ꝛc.) an oder entstehen beim Erhitzen daraus brennbare Gase (rohe Brennstoffe), so verbrennt die Substanz mit Flamme und man nennt gerade den Ort, wo das Gas brennt, *Flamme*. Ist das Verbrennungsproduct gas- oder dampfförmig (Kohlensäure, schweflige Säure, Wasser ꝛc.), so *leuchtet die Flamme* nur wenig, dagegen stark, wenn in der Flamme das feuerbeständige Verbrennungsproduct (z. B. bei Phosphor, Zink) oder ein aus den Gasen ausgeschiedener feuerbeständiger Stoff (wie Kohlenstoff aus Leuchtgas) suspendirt und ins Glühen versetzt wird. Je höher in letzterem Falle die bei der Verbrennung entwickelte Hitze, um so stärker leuchtet die Flamme (*Drummond'sches Kalklicht*).

Die *Färbung der Flamme* hängt im Allgemeinen von derjenigen ab, welche die in der Flamme suspendirten feuerbeständigen Stoffe in glühendem Zustande annehmen; so brennen z. B. Phosphor, Zink, Arsen weiß oder grünlich weiß, Selen azurblau, Schwefel blau, Sodasalze gelb, Kalisalze blaßviolett, Kalk-, Strontian- und Lithionsalze roth, Barytsalze blaßapfelgrün, Kupfersalze grün oder blau, Borsäure in Alkohol grün ꝛc. Aber es kann auch bei ein und demselben Körper die Temperatur auf die Flammenfärbung Einfluß haben; eine Lampenflamme brennt in gewöhnlichem Zustande roth, beim Einblasen von Sauerstoff blendend weiß, kaltes Kohlenoxydgas brennt blau, zuvor erhitztes gelbroth, Wasserstoffgas gelbroth, aus einer Spitze gegen eine Porzellanschale ausströmend blaßgrün, der geringste Schwefelgehalt, auch Kohlensäure färben die Wasserstoffflamme blau. Man hat die Eigenschaft mancher Substanzen, der Flamme eine eigenthümliche Färbung zu ertheilen, zu ihrer Erkennung vor dem Löthrohre, sowie zur Hervorbringung von *Weingeist-* und *Feuerwerksflammen* benutzt. *Gefärbte Weingeistflammen* erhält man entweder dadurch, daß man auf eine Blechschale einen Flocken Baumwolle legt, ihn dick mit dem gepulverten färbenden Körper bestreut, Weingeist aufgießt und diesen anzündet, oder besser Flocken von Baumwolle in concentrirter wäßriger Lösung der färbenden Substanz kocht, die Flocken in Weingeist taucht, sie stark mit der Hand ausdrückt, sie zu einer Kugel ballt, diese in der zerriebenen Substanz umwälzt, die Kugel an einen Eisendraht steckt und sie anzündet. Von Zeit zu Zeit giebt man einige Tropfen Alkohol auf den Ballen, wodurch die Flamme sehr lange erhalten werden kann. Man erhält: *reines Gelb* durch Barytsalze oder Borsäure und Kochsalz, *Orange* durch reine Natronsalze oder Chlorcalcium, *gesättigtes Apfelgrün* mit rothen Spitzen durch Kupfersalze, ohne rothe Spitzen durch Kupfersalze mit Borsäure, *helleres Grün* durch Borsäure, *Dunkelgrün* durch 4 Grünspan, 2 Kupfervitriol und 1 Borsäure, *gelbliches und lichtes Grün* durch Barytsalze, *Blau* durch 4 Salmiak und 8 Kupfervitriol, *Violett* durch Kalisalpeter (im entwässerten Alaun färbt das Kali blau), *Hellroth* durch Chlorstrontium, *Dunkelroth* durch Chlorlithium, *Roth mit Funkensprühen* durch Eisensalze, welche aber nicht auf Wolle gebracht, sondern in Gefäßen mit Weingeist behandelt werden müssen. Ueber die *bunten Feuerwerksflammen* wird bei *Zündrequisiten* weiter die Rede sein.

Die *Gestalt der Flamme* hängt von der Gestalt und Geschwindigkeit der Dämpfe, sowie derjenigen des Luftstromes ab und die *Größe der Flamme* von der Sauerstoffmenge, die das aufsteigende brennbare Gas bei gleichem Volum zu seiner Verbrennung bedarf.

Wöhler's [illegible] ...terbuch; *Wagner's* Jahresbericht; Metall... [illegible] *Scheerer*, *Percy* und *Kerl*; [illegible] ...lyt. Journ. und anderen Zeit-

Nur wenige Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff unter Feuererscheinungen (Phosphorwasserstoff, Kalium auf Wasser), die meisten bedürfen einer gewissen Vorerhitzung (Anzünden) bis zu einer Temperatur, bei welcher sich der Sauerstoff damit zu verbinden vermag. Je nachdem diese niedriger oder höher, nennt man den Körper leicht- oder schwerentzündlich. So brennt Phosphor z. B. schon bei 60° C., während die Brennmaterialien weit höherer Temperaturen dazu bedürfen. Zu den bei gewöhnlicher Temperatur erglühenden Substanzen gehören die sogenannten Pyrophore (über Pyrophore: Pogg. Ann. 13, S. 299, 303; Erdm. Journ. f. ök. Chem. 1836, 2, S. 479, 1844, 33, S. 27; Dingler's Journ. 31, S. 235, 43, S. 155). Die Brennbarkeit, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher sich ein Brennstoff entzündet, nimmt mit seiner Dichtigkeit ab und mit seinem Wasserstoffgehalt bei gleichen Dichtigkeiten zu; die Flammbarkeit, ob der Brennstoff eine mehr oder weniger lange Flamme giebt, richtet sich weniger nach der Dichtigkeit, als nach dem Wasserstoffgehalt, welcher mit dem Kohlenstoff brennbare Gase (Kohlenwasserstoffe) giebt. Ein größerer Aschengehalt schwächt sowohl Brennbarkeit als Flammbarkeit.

Erniedrigt man die zum Fortbrennen eines Körpers erforderliche Temperatur, so verlischt er je nach dem Grade der Abkühlung entweder ganz (z. B. eine glühende Kohle auf einer kalten Eisenplatte, Ausblasen einer Kerzenflamme) oder er verbrennt unvollständig bei theilweiser Verkohlung und Entstehung von flüchtigen Verkohlungsproducten (nasse Brennstoffe) oder er zersetzt sich nur ohne Verbrennung unter Entstehung von flüchtigen, häufig übelriechenden Producten (Versengen der Haare). Hält man ein enges Drahtgeflecht mit etwa 800 Löchern pro Quadratzoll in eine Flamme, so setzt sich dieselbe außerhalb des Geflechtes nicht fort, weil die Gase durch letzteres so abgekühlt werden, daß sie außerhalb des Geflechtes, obgleich noch brennbar, nicht weiter brennen können. Auf dieser Thatsache beruht Davy's Sicherheitslampe (Pogg. Ann. 10, S. 294, 295). Weingeist läßt sich in einer kalten Metallschale kaum entzünden. Manche Körper können bei zwei verschiedenen Temperaturen verbrennen und geben dann verschiedene Verbrennungsproducte; so giebt Alkohol beim vollständigen Verbrennen Kohlensäure und Wasser, beim Verbrennen mittelst einer glühend gemachten und in den Alkoholdämpfen fortglühenden Platindrahtspirale ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure (Clark und Gill's Glühlämpchen, Lampe sans flamme). Wird Wasser in geringen Mengen auf intensiv verbrennendes, ein größeres Feuer hervorbringendes Brennmaterial geschüttet, so wird dadurch das Feuer angefacht, indem der entstehende Wasserdampf durch den glühenden Kohlenstoff in Kohlenoxydgas und Wasserstoff, beides brennbare Gase, umgewandelt wird. Magere kurzflammige kohlenstoffreiche Steinkohlen benetzt man mit Wasser, um durch die eben angegebene Reaction eine längere Flamme zu erhalten. Wird dagegen Wasser im Uebermaß auf brennendes Brennmaterial geschüttet, so verwandelt sich dasselbe in Dampf, entzieht dadurch dem Feuer die zum Brennen erforderliche Wärme und es tritt entweder unvollkommene Verbrennung mit Rauchbildung in Folge theilweiser Verkohlung oder ein gänzliches Erlöschen ein. In letzterem Falle wirkt das Wasser wärmeentziehend und Sauerstoff abschließend. Am besten löscht lehmiges, thoniges Wasser. Kleiderstoffe sollen am besten durch schwefelsaures Ammoniak und wolframsaures Natron unverbrennlich gemacht werden (Mittheil. d. Hannov. Gewerbev. 1860, S. 290).

Aus diesem Verhalten des Wassers geht die Wichtigkeit des Trocknens nasser Brennstoffe behuf ihrer vollständigen Verbrennung hervor. Zum Trocknen wendet man am gewöhnlichsten nachstehende Methoden (Kerl's Hüttenkunde 1861, 1, 186) an, je nachdem der Brennstoff entweder nur lufttrocken oder völlig trocken (gedarrt) sein soll:

a) Zum Trocknen an der Luft wird Holz in Scheite gespalten, diese zu Haufen aufgeschichtet (aufgezaint) und an luftigen Orten unter Bedachung aufbewahrt. Der in Ziegelform (Soden) gestochene Torf wird je nach den Witterungsverhältnissen in kleine luftige Haufen oder auf bedachte Stellagen gebracht oder auf Hiefeln gethan, Pfähle mit Querarmen, an welche man mehrere Torfziegel in Zwischenräumen ansteckt.

b) Zum Darren, behuf Erzeugung höherer Hitzgrade mit dem völlig getrockneten Brennmaterial, dienen gemauerte Räume, welche entweder durch Oefen oder Röhren, in denen Feuergase circuliren, mittelst strahlender Wärme geheizt werden und in denen das Brennmaterial (Holz, Torf) auf einem Rost liegt (Strahlungstrocknung); oder man leitet die Verbrennungsproducte von einer eigenen Feuerung oder die von einer anderen Feuerung abziehenden Feuergase besser von oben (Bd. II. S. 301), als von unten in die Darrkammer (Rauchtrocknung) oder man führt in dieselbe erhitzte Zug- oder Gebläseluft ein (Lufttrocknung). Zuweilen combinirt man zwei dieser Methoden, z. B. die Strahlungs- und Rauchtrocknung. Steinkohlen kommen wegen ihres geringen und oft nützlichen Wassergehalts nicht zur Trocknung, Braunkohlen, obgleich sie meist viel Wasser enthalten, nicht immer, weil sie durch Entfernung des Wassers leicht zerfallen.

Bei vollständiger Verbrennung verwandeln sich die Brennstoffe unter Zurücklassung von Asche in Kohlensäure und Wasser, und zwar kann die Verbrennung durch Gebläse- oder Zugluft geschehen. Durchdringt die Luft das Brennmaterial nicht vollständig, so entstehen neben den genannten Verbrennungsproducten auch Verkohlungsproducte (siehe Verkohlung) in Gestalt von Rauch, welcher noch brennbare Bestandtheile enthält. Bei den meisten Heizvorrichtungen findet eine derartige unvollständige Verbrennung Statt, indem der Brennstoff gewöhnlich nur mehr oder weniger oberflächlich mit Luft in Berührung kommt, hier Wasserstoff und Kohlenstoff verbrennen, und die dabei entwickelte Hitze verkohlend auf das Innere der festen Stücke wirkt. In Folge dessen treten gas- und dampfförmige, mehr oder weniger brennbare Verkohlungsproducte oberflächlich daraus hervor, entzünden sich und bilden eine schwächer oder stärker rauchende Flamme, nach deren Verschwinden die zurückbleibende Kohle Glühfeuer giebt und zuletzt nur Asche hinterläßt. Durch rauchver-

zehrende Vorrichtungen sucht man, wenn von vorn herein eine vollständige Verbrennung nicht möglich ist, den dabei entstandenen Rauch zu verbrennen, um denselben von der Umgebung abzuhalten und noch Wärme daraus zu ziehen. Von den gebräuchlichsten Vorrichtungen zur Verbrennung der festen, flüssigen und gasförmigen Heizstoffe für industrielle Zwecke wird später die Rede sein.

Trockne Destillation oder Verkohlung*) (Bd. II. S. 708, 752). Werden Brennstoffe bei Luftabschluß einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so ordnen sich, wie bei allen organischen Körpern, die Elemente anders an und es entstehen neue Verbindungen, deren Natur hauptsächlich von der Zusammensetzung der Brennstoffe, dem herrschenden Druck und der angewendeten Temperatur abhängt, so daß sie ihrer Qualität und Quantität nach sehr variiren und die mannigfaltigsten binären, ternären und quaternären Verbindungen in fast unbegrenzter Zahl entstehen können.

Der allgemeine Vorgang bei einer solchen Erhitzung der Brennstoffe, z. B. in einer Retorte, pflegt der zu sein, daß zunächst das hygroskopische Wasser entweicht, dann mit steigender Temperatur die flüchtigen Elemente, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, sich in Gasform von dem nicht flüchtigen Kohlenstoff zu trennen streben und sich theils unter einander verbinden, theils sich mit einem Theil des Kohlenstoffs vereinigen und diesen in flüchtigen Verbindungen um so mehr hinwegführen, je höher die Temperatur steigt. Während bei manchen organischen Körpern mit minderem Kohlenstoffgehalt (Oele, manche Harze ꝛc.) dieser ganz oder fast ganz in flüchtigen Verbindungen hinweggeführt wird, so bleibt bei den Brennmaterialien stets ein Theil desselben als Kohle, Kohks, je nach der angewendeten Temperatur mit einem variablen Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff, und mit dem Aschengehalt zurück. Je reicher an Wasserstoff ein Brennmaterial ist und je mehr der Sauerstoff zurücktritt, um so größer ist die Menge der entstehenden mit demselben hervorgebrachten Zersetzungsproducte. Wird, wie bei manchen Verkohlungsmethoden im Großen, die Luft nicht völlig abgeschlossen, so tritt eine theilweise Verbrennung im Verein mit der Verkohlung auf, wie solche auch bei unvollkommenen Verbrennungsvorrichtungen (S. 142) stattfindet.

Werden die bei der Brennmaterialverkohlung entstehenden flüchtigen Producte abgekühlt, so geben sie zunächst zu Anfang der Destillation:

a) eine wäßrige Flüssigkeit, welche bei stickstoffhaltigen Brennstoffen (Steinkohlen, Braunkohlen, Torf ꝛc.) Ammoniaksalze (kohlensaures, essigsaures Ammoniak) enthält, alkalisch reagirt und zur Darstellung von Ammoniaksalzen angewendet wird (Bd. I. S. 509, 540), bei sauerstoffreicheren Brennstoffen (Holz, Torf ꝛc.) aber sauer reagirt, Essigsäure enthält und auf diese benutzt wird (Bd. II. S. 541); dann

b) eine kohlenstoffreichere ölige Flüssigkeit (Theer), welche auf dem Wasser schwimmt, aus einem Gemenge verschiedener neuer organischer Moleküle (Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Benzol, Phenyloxydhydrat ꝛc.) besteht und auf die verschiedenste Weise zur Nutzung kommt (s. Art. Theer). Man benutzt denselben z. B. als Anstrich auf Holz, Metall und Stein, wobei er auf ersteres außer durch den Sauerstoffabschluß wegen seines Kreosotgehalts conservirend wirkt. Beim Anstrich von Metallen wird der Theer in einem eisernen Topfe heiß gemacht und während des Anstreichens warm erhalten. Nachdem der erste Anstrich trocken geworden, giebt man einen zweiten. Aehnlich verfährt man beim Anstrich von Stein- und Kalkwänden. Holzflächen (Schindeln- und Bretterdächer, Planken ꝛc.) versieht man mit einem heißen Theeranstrich, wirft auf denselben sofort gemahlenes Ziegelmehl, pulverisirte Eisenschlacke, trocknen Sand ꝛc., läßt trocknen, giebt dann den zweiten, und wenn dieser trocken, den dritten Anstrich. Stackete, Pallisaden, Fässer ꝛc. bestreicht man mit einem heißen Gemisch von Theer und Pech oder amerikanischem Harz, wodurch die deckende Eigenschaft des Theers vermehrt wird, so daß ein Anstrich hinreicht. Soll das Holz gegen Feuchtigkeit besonders geschützt werden, so setzt man zu dem eben angegebenen Gemisch noch etwas Leinöl, verkohlt auch wohl das Holz äußerlich vor dem Anstrich. Der Destillation ausgesetzt, erzielt man aus dem Theer Oele von verschiedener Schwere, welche als Beleuchtungsstoffe (siehe diese), zur Darstellung der Anilinfarben (Bd. II. S. 708), als Holz conservirende kreosothaltige Flüssigkeiten (Bd. II. S. 752) dienen; der Rückstand (Pech) liefert das Material zu künstlichem Asphalt (Bd. I. S. 690), zur Darstellung künstlicher Brennstoffe (Briquettes), Kitte, z. B. ein Kitt zum Vergießen der Fugen zwischen Steinplatten aus 24 Pfd. Colophonium, 42 Pfd. Steinkohlentheer, 112 Pfd. feingemahlener Kreide und 33 Pfd. grobkörnigem Sand; Kitt zum Ueberziehen von Steinen aus 24 Th. Colophonium, 36 Th. Theer, 112 Th. Kreide und 44 Th. Sand; Brunnenmacherkitt aus 16 Th. Holztheer und 36 Th. Ziegelmehl, Kitt zum Verpichen von Flaschen aus 2 Th. Wachs, 4 Th. Colophonium, 4 Th. Holztheer, Pech u. dgl. m.

Ueber die Theerbildung aus bituminösen Fossilien herrschen noch verschiedene Ansichten. Nach der einen entsteht der Theer im statu nascendi, nach der anderen befinden sich im Rohstoff Wachs und Harze, welche bei genügend hoher Temperatur einfach verdampfen und durch Condensation der Dämpfe Theer geben (Zeitschr. des Ver. deutscher Ing. 10, 174).

c) Gase, welche in und nach der Periode der Theerbildung entstehen und je nach dem Sauerstoff- oder Wassergehalt des Brennstoffs mehr oder weniger brennbar (Kohlenwasserstoff, Kohlenoxydgas) oder unbrennbar (Kohlensäure) sind. Besonders die wasserstoffreichen Brennstoffe geben brennbare Gase, welche wegen ihrer starken Leuchtkraft zur Beleuchtung dienen (s. Leuchtgasfabrikation).

Der Hauptzweck der Verkohlung von Brennstoffen pflegt die Ausscheidung des Kohlenstoffs (Kohle, Kohks) — welcher beim Verbrennen eine höhere Temperatur als das rohe Brennmaterial liefert — oder die Darstellung von Leuchtgas zu sein, wobei man dann die übri-

*) [illegible] se ꝛc. von der Verkohlung und [illegible] z's Lehre von den schädlichen [illegible] S. 150.

gen Producte als Nebenproducte gewinnt. Zuweilen arbeitet man jedoch besonders auf die Erzeugung von viel Theer (Theerschwelerei) oder saurem Wasser (Holzessig) hin, indem man die Destillation in einem geschlossenen Raume (Retorten, Röhren) bei einer gewissen Temperatur oder diese bei beschränktem Luftzutritt vornimmt.

Bei einer solchen unvollkommenen Verbrennung, wie sie auch bei vielen Feuerungsvorrichtungen entweder in Folge mangelnden Luftzutritts oder durch Abkühlung stattfindet, geben verkohlte Brennstoffe neben Kohlensäure Kohlenoxydgas, dagegen entlassen rohe, namentlich wasserstoffreiche Brennstoffe neben Kohlensäure, Kohlenoxydgas (und Stickstoff der Luft) eine Menge unverbrannter brenzlicher, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Destillationsproducte als Gase und Dämpfe (Theer, Theerwasser) nebst unverbrannt ausgeschiedenem Kohlenstoff (Ruß), welche in Gestalt eines mehr oder weniger dunklen Rauches hervortreten. Wird derselbe allmälig abgekühlt, z. B. in dem Schornstein einer Hausfeuerung, so setzt sich dem Feuer zunächst eine Verbindung von aufgetrocknetem Theer mit einigen Procenten Kohlenstoff als firnißartig glänzende schwarzbraune Decke (Glanzruß) ab, welche wegen ihres Kreosotgehalts antiseptisch wirkt und geschlämmt eine braune Malerfarbe, den Bister, giebt. (Zur Bereitung desselben werden die compactesten und gleichförmigsten Stücke Glanzruß pulverisirt, durch ein Seidensieb geschlagen, das Pulver mehrmals mit Wasser decantirt, dann in Cylindergläsern geschlämmt. Der dann abfiltrirte feinste Absatz wird mit wenig Gummi arabicum angerieben, zu Täfelchen geformt und getrocknet.) Entfernter vom Feuer erscheint dieser Absatz in Folge geringeren Theergehalts in flockiger Gestalt, als Flatterruß bei kohlenstoffärmeren und sauerstoffreicheren Brennstoffen (Holz) von brauner Farbe, dagegen von kohlenstoffreichen (Steinkohlen, harzigem Holz, Fetten, Terpentinöl 2c.) von schwarzer Farbe. Man gewinnt dieses Product als Farbe (Kienruß, Lampenruß), welche z. B. zur Darstellung von Tusche (Bd. II. S. 32), Buchdruckerschwärze (Bd. II. S. 38) u. a. verwendet wird.

Werth und Leistung der Brennstoffe. Man beurtheilt den Werth eines Brennstoffs einmal nach der Menge Wärme, welche ein bestimmtes Gewicht (absoluter Wärmeeffect) oder Volum desselben (specifischer Wärmeeffect) entwickelt, dann nach der Temperatur, welche derselbe beim Verbrennen liefert (pyrometrischer Wärmeeffect). Man bezeichnet den absoluten und specifischen Wärmeeffect (W.-E.) auch wohl mit Brennkraft und den pyrometrischen mit Heizkraft. Da die Wärme imponderabel, so ergeben die Wärmeeffectsermittlungen von Brennstoffen keine absoluten, sondern nur relative Zahlen.

A. Zur Ermittlung des absoluten Wärmeeffects der Brennstoffe sind hauptsächlich nachstehende Methoden in Anwendung gebracht:

1) Aeltere calorimetrische Methoden. Man hat nach den älteren Methoden von Dalton, Laplace, Lavoisier u. A. die Eismengen ermittelt, welche gewisse Gewichtstheile verschiedener Brennstoffe zum Schmelzen bringen, oder diejenige Wassermenge von 0° C. bestimmt, welche von einem Gewichtstheil verschiedener Brennstoffe von 0 bis 100° oder um 1° C. erhitzt werden (Methoden von Rumford, Peclet, Despretz u. A.). Man erhielt dabei z. B. nachstehende Resultate:

	1 Gewichtsth. erhitzt Theile Wasser um 1° C.
Wasserstoff	23600
Kohlenstoff	7800
Holzkohle	7500
Gute Steinkohle	6000
Torf	2500 bis 3000
Holz mit 20 Proc. Wasser	2700
Trocknes Holz	3600

Man nennt diese Verhältnißzahlen Wärmeeinheiten oder Calorien und versteht darunter also diejenige Wärmemenge, welche erfordert wird, um 1 Gewichtstheil (1 Gramm, 1 Pfd., 1 Kilogr.) Wasser um 1° C. zu erwärmen. Es muß dann aber dem Gewicht des untersuchten Brennmaterials dieselbe Einheit zum Grunde liegen, also Gramm, Pfund oder Kilogramm.

Um einfachere Verhältnißzahlen zu erhalten, nimmt man wohl den Kohlenstoff als Einheit an, dividirt damit obige Zahlen und erhält dann

Wasserstoff	3,03
Kohlenstoff	1,00
Holzkohle	0,96
Gute Steinkohle	0,77
Torf	0,33 bis 0,38
Holz mit 20 Proc. Wasser	0,34
Trocknes Holz	0,46

woraus sich ergiebt, daß der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffs dreimal so groß als der des Kohlenstoffs ist.

In Bolley's Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen 1865, S. 338 ist die Wärmeeffectsbestimmung mittelst eines einfachen Calorimeters näher beschrieben.

2) Man verbrennt in einem Stubenofen unter möglichst gleichen Umständen gleiche Mengen verschiedener Brennstoffe, beobachtet die Wärmezu- und Abnahme im Zimmer und nimmt die Summe der erhaltenen Wärmegrade als Maß für den absoluten Wärmeeffect an (Methoden von Stöckhardt, Marcul Bull u. A.).

3) Es werden die Sauerstoffmengen ermittelt, welche gleiche Gewichtstheile verschiedener Brennstoffe zur Verbrennung erfordern; diese stehen nach dem Welter'schen Gesetz in demselben Verhältniß, wie die absoluten Wärmeeffecte. Es zeigen nämlich die zur Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff erforderlichen Sauerstoffmengen das Verhältniß von 1 : 3, ein gleiches Verhältniß ergab sich oben für die von Rumford und Despretz ermittelten Wärmeeffecte beider Stoffe, daher das Welter'sche Gesetz. Man bestimmt die erforderlichen Sauerstoffmengen auf zweierlei Weise:

a) Das Brennmaterial wird einer organischen Analyse (siehe später) unterworfen, wodurch dessen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt ermittelt, die Sauerstoffmenge berechnet, welche zur völligen Verbrennung der beiden ersteren Bestandtheile erforderlich ist, und davon der Sauerstoffgehalt des Brennstoffs selbst abgerechnet. Da 1 Gew.-Th. Kohlenstoff 2,667 Th. Sauerstoff aufnimmt, welche 7800 Wärmeeinheiten ent-

sprechen, so entspricht 1 Gew.-Th. verbrauchter Sauerstoff 2924 Wärmeeinheiten. Mußten z. B. einem Gewichtstheil Brennstoff, nach Abzug seines Sauerstoffgehalts, 1,5 Sauerstoff zugeführt werden, so würde sich dessen Verbrennungswärme im Vergleich zum Kohlenstoff zu 1,5 . 2924 = 4386 Wärmeeinheiten berechnen.

b) Man erhitzt nach dem später noch ausführlicher anzugebenden Verfahren von Berthier 1 Gew.-Th. verschiedener Brennstoffe mit einem Ueberschuß von Glätte, wobei diese Sauerstoff an erstere abgiebt; die ausgeschiedenen Bleikönige sind mit den verbrauchten Sauerstoffmengen äquivalent, so daß die Gewichte der ersteren direct zur Vergleichung dienen können. Da 1 Th. Kohlenstoff 34 Th. Blei reducirt, so entspricht im Vergleich zu Kohlenstoff 1 Th. reducirtes Blei $\frac{7800}{34} = 230$ Wärmeeinheiten.

Diese einfache Methode hat sich, und damit das Welter'sche Gesetz, in Folge neuerer calorimetrischer Versuche als in den Grundprincipien unrichtig erwiesen. Nach den Untersuchungen von Favre und Silbermann u. A. verhalten sich die absoluten Wärmeeffecte von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht wie 1 : 3, sondern wie 1 : 4,3 bis 4,4. Außerdem hat die der obigen Probe zum Grunde liegende Annahme nicht durchweg bestätigt, daß die Elemente bei der Verbrennung dieselbe Menge Wärme geben, als die daraus bestehende Verbindung, ferner, daß gleiche Zusammensetzung nach Procenten (Isomerie) nicht gleiche Verbrennungswärme bedingt und daß allotropische Zustände von Einfluß sind. Bei gasförmigen Brennstoffen bleibt, wie nachstehende Tabelle zeigt, der absolute Wärmeeffect, nach Welter aus der Elementaranalyse = b gefunden, um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ gegen den nach neueren calorimetrischen Versuchen = a bestimmten zurück:

	Hohofengase.			Generatorgase.				
	Holzkohle.	Kohks.	Steinkohlen.	Holzkohle.	Holz.	Torf.	Kohks.	
a.	1848	1312	5709	1767	5365	3130	1327	Wärmeeinh.
b.	1149	714	4178	1043	3661	2078	774	„

Je kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer die Brennstoffe sind, um so mehr stimmen die nach der Welter'schen Regel berechneten Werthe mit den neueren calorimetrischen Ermittlungen überein, z. B. bei Steinkohlen, Anthracit, Holzkohlen, Kohks &c., wie nachstehende Zahlen erweisen:

	Holzkohle.	Kohks.
a.	7770	7785
b.	7519	7616

Da die Elementaranalyse meist nur mit Handstücken angestellt wird, welche nicht die Zusammensetzung des ganzen Brennstoffhaufwerks repräsentiren, auch die Brennmaterialien, namentlich Torf-, Braun- und Steinkohlen von der verschiedensten Zusammensetzung sind, so sind die gewöhnlichen Angaben über den absoluten Wärmeeffect der Brennstoffe nach Wärmeeinheiten nur als allgemeine und ungefähre zu betrachten und für jeden einzelnen Fall zu modificiren, z. B. die folgenden:

Kohks	6500	bis	7600
Holzkohle	6300	„	7500
Anthracit	7500		
Steinkohle	3800	„	7000
Braunkohle, trocken	4000	„	5000
„ lufttrocken	3300	„	4200
Torf, trocken	3000	„	4000
„ lufttrocken	3500		
Holz, lufttrocken	2800		

Peters stellt einfache Formeln zur Berechnung des absoluten Wärmeeffects aus der chemischen Analyse des Brennstoffs auf, welche für Steinkohlen Resultate geben, die sich den später anzuführenden von Brix nähern (Berggeist 1859, Nr. 15, 66). Stein hat den Heizeffect von sächsischen Steinkohlen aus ihrer chemischen Zusammensetzung theoretisch berechnet, hiervon aber $\frac{2}{3}$ als denjenigen praktischen Effect angesehen, welchen man bei ihrer Anwendung in gewöhnlichen guten Feuerungen nutzbar machen kann (Stein, Chem. u. chem.-technische Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, 1857).

4) Nach neueren calorimetrischen Methoden von Favre und Silbermann, Grassi, Andrews, Joule u. A. sind folgende Wärmeeinheiten für verschiedene brennbare Stoffe gefunden:

Kohlenstoff aus Holzkohlen	8056	(8080)
„ „ Diamant	7776	
Wasserstoff	34215	(34462)
Sumpfgas	13108	
Oelbildendes Gas	11942	
Kohlenoxydgas	2430	

Während auch diese Zahlen nicht zur genauen Berechnung des Wärmeeffects zusammengesetzter Verbindungen dienen können, da diese andere Wärmemengen geben können, als ihre einzelnen Bestandtheile (S. 147), so gewähren sie doch genügende Sicherheit bei Gasgemengen, welche, wie die obigen, an brennbaren Bestandtheilen Wasserstoff, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoff enthalten. Die aus obiger Tabelle ersichtlichen hohen Wärmeeffecte von Steinkohlen- und Holzgasen haben ihren Grund in dem höheren Wasserstoffgehalt, welcher über 14 Mal so groß ist, als der des besonders aus Holzkohle und Kohks entstehenden Kohlenoxydgases.

Eine Kugelform der Brennstoffe erhöht den Wärmeeffect. Während lufttrocknes Scheitholz 100 Wärmeeinheiten entwickelte, so gaben Kugeln aus demselben Holz 175. Ein ähnliches Resultat erfolgte bei Torf in Stück- und Kugelform, nämlich 83,3 : 175.

5) Während die vorhergehenden Methoden den theoretischen Wärmeeffect nach Proben im Kleinen angeben, so hat man neuerdings in verschiedenen Ländern durch Versuche im Großen den wirklich nutzbaren Wärmeeffect zu bestimmen versucht, indem man die von einer gewissen Menge Brennmaterial verdampfte Wassermenge ermittelte. Karmarsch*) bestimmt die Wassermenge, welche von 1 Pfd. verschiedener Brennmaterialien in einem Kessel verdampft wird. Johnson**), Playfair und de la Beche***) und Brix†)

*) Mittheil. d. Hann. Gew.-Ver. 1835, Lfrg. 5, S. 311.

**) Dingler's Journ. 98, 132; Polyt. Centralbl. 1846, 365.

***) Dingler's Journ. 110, 212. 263. 278; 114, 345; Polyt. Central. 1849, 233.

†) Brix, Untersuch. über die Heizkraft der wichtigeren

wendeten zur Untersuchung von resp. nordamerikanischen, englischen und preußischen Brennstoffen, namentlich Steinkohlen, einen eigenen Versuchsdampfkessel an, der entwickelte Dampf entwich in die Luft und die Verbrennungsgase zogen mit etwa 100 bis 200° C. in den Schornstein. Als Einheit für das Maß der Verdampfungskraft sahen Johnson, Playfair und de la Beche die Wärmemenge an, welche erforderlich ist, um 1 Pfd.-Wasser von 0° in Dampf von 100° C. zu verwandeln. Da nun zur Erwärmung einer Gewichtseinheit Wasser von 0 bis 100° C. 100 Mal mehr Wärme erfordert wird, als zur Erwärmung dieser Gewichtseinheit Wasser um 1° C., da ferner zur Umwandlung von 1 Gewichtseinheit Wasser von 100° C. in Dampf von 100° C. 537 Wärmeeinheiten nöthig sind, so werden zur Umwandlung einer Gewichtseinheit Wasser von 0° C. in Dampf von 100° C. 640 Wärmeeinheiten erfordert. Verwandelt z. B. 1 Pfd. Brennstoff 10 Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 100° C., so ist der Effect desselben in Calorien = 10 × 637 = 6370. — Brix drückt die Heizkraft nach der Anzahl Pfunde Wasser von 0° aus, welche durch 1 Pfd. Brennmaterial in gesättigten Dampf von 90° R. = 112,5° C. verwandelt sind. Die Erzeugung von Dämpfen von 112° C. aus Wasser von 0° C. erfordert 640,6 Calorien. — Hartig*) machte, abweichend von Brix, seine Versuche an einem wirklich im Betrieb stehenden Dampfkessel und benutzte den Dampf unter Anwendung einer größeren Menge Steinkohlen für den Versuch zum Betrieb der Fabrik, wodurch mindere Kosten entstanden und die erhaltenen Resultate direct denen der Praxis entsprechen, während der von Brix erzielte höhere Heizeffect mehr ein theoretischer ist. Zum ferneren Unterschiede von Brix dient Hartig als Maß der Heizkraft die Anzahl Pfunde Wasser von 0°, welche durch 1 Pfd. Brennstoff in gesättigten Dampf von 150° C. verwandelt sind. Da die Erzeugung von Dämpfen von 150° C. aus Wasser von 0° C. 652,2 Calorien erfordert, so müßten die Ergebnisse von Brix mit $\frac{641}{652}$ = 0,983 multiplicirt werden, um sie mit den Hartig'schen vergleichen zu können. Diese Differenz verschwindet jedoch gegen die erheblich größeren Unsicherheiten, welche in der Natur des Gegenstandes selbst liegen, und haben Versuche mit denselben Steinkohlen, von Hartig und Brix untersucht, dies genugsam ergeben**). Die mit 0,983 corrigirten Durchschnittsergebnisse der Berliner Versuche waren bei Steinkohlen um 5,3 bis 6,3 Proc. größer, als die correspondirenden der sächsischen Versuche. Das Verfahren von Hartig ist als das brauchbarste und einfachste in neuerer Zeit mehrfach nachgeahmt, z. B. von Sauerwein***) für hannoversche und westphälische Steinkohlen. Bei den betreffenden Brennstoffen sollen die Resultate dieser Versuche mitgetheilt werden. Ueber die Vorsichtsmaßregeln bei Ausführung der Versuche und die Einrichtung der Apparate muß auf die Quellen verwiesen werden.

Um zu finden, wie viel Wasser von 0° C. in Dampf von 150° C. durch einen Theil Kohlenstoff und Wasserstoff verwandelt wird, dividirt man deren Wärmeeinheiten, resp. 8080 und 34462 durch 652, nämlich durch die Wärmeeinheiten, welche erforderlich sind, um 1 Th. Wasser von 0° in Dampf von 150° C. umzuwandeln, und erhält so für

1 Th. Kohlenstoff 12,4 Th. Wasser von 0° C.
„ „ Wasserstoff 52,9 „ „ „ „ „

Beispiel für die Berechnung der theoretischen Verdampfungskraft. Ein von R. Wagner (Polyt. Centralbl. 1861, 476) untersuchter Preßtorf vom Kolbermoor in Baiern enthält:

46,98	Kohlenstoff,
4,96	Wasserstoff,
0,72	Stickstoff,
27,63	Sauerstoff,
15,50	hygroskopisches Wasser,
4,21	Asche.
100,00	

Rechnet man den Stickstoff zum Sauerstoff, so nehmen die 28,28 Th. Sauerstoff 3,43 Th. Wasserstoff zur Wasserbildung (31,78 Proc.) auf und es bleiben 4,96 — 3,43 = 1,53 Th. freier Wasserstoff als nutzbar über. Dieser, sowie der Kohlenstoff geben nun 4288,7 Wärmeeinheiten beim Verbrennen, nämlich:

Kohlenstoff	0,4698 . 8080 =	3795,9
Wasserstoff	0,0143 . 34462 =	492,8
	=	4288,7

Da nun 15,5 Proc. hygroskopisches und 31,78 Proc. chemisches, zusammen 47,28 Proc. Wasser zu verdampfen sind, so erfordern sie 255,3 Wärmeeinheiten, welche als latente Wärme in den Verbrennungsproducten bleiben, und man erhält 4288,7 — 255,3 = 4033,4 nutzbare Wärmeeinheiten. Diese durch 652 dividirt, erhält man 6,19, d. h. 1 Th. Torf vermag 6,19 Th. Wasser von 0° in Dampf von 150° C. zu verwandeln. — Nach dem Berthier'schen Verfahren reducirte 1 Th. Torf 17,76 Th. Blei; da nun 1 Th. Kohlenstoff mit 8080 Wärmeeinheiten 34 Th. Blei reducirt, so entspricht 1 Th. Blei $\frac{8080}{34}$ = 237,6 und 17,76 Th. 237,6 . 17,76 = 4124,5 Wärmeeinheiten oder 1 Th. Torf verwandelt $\frac{4124,5}{652}$ = 6,3 Th. Wasser von 0° in Dampf von 150° C. — Nach der Elementar-

Brennstoffe des Preuß. Staates, Berlin 1853; Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1853, S. 201; Polyt. Centralbl. 1854, S. 113. 175; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1854, Nr. 1 bis 5.

*) E. Hartig, Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, Leipzig 1860; Mittheil. d. Hann. Gew.-Ver. 1860, S. 25; Wagner's Jahresber. 1859, S. 682; 1860, S. 623.

**) Mittheil. des Hann. Gew-Ver. 1860, S. 26.

***) Mittheil. d. Hann. Gew.-Ver. 1863, S. 137. 275. — Sonstige Literatur über den Heizeffect der Brennstoffe: Jansen, Vergleichende Versuche über die Heizkraft und andere in technischer Beziehung wichtige Eigenschaften verschiedener Steinkohlensorten, in Preuß. Zeitschr. 1863, Bd. 11, S. 26; Schinz in Dingler's Journ. Bd. 142, S. 261; Peters, in der Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingen. Bd. 2, S. 223; Berggeist 1859, Nr. 15, 66; Stein, Chem. u. techn.-chem. Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, Leipzig 1857; Mittheil. d. Hann. Gew.-Ver. 1857, S. 152; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1857, S. 382; Verdampfungskraft von Kohlen aus Newcastle und Wales in der Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, S. 383; Geinitz, Fleck u. Hartig's Steinkohlen. München 1865, 2, 289.

analyse bedürfen 100 Th. Torf zur vollständigen Verbrennung 136,39 Th. Sauerstoff, nämlich:

$$\begin{aligned} 46{,}98 \,.\, 2{,}66 &= 124{,}95 \\ 1{,}43 \,.\, 8 &= \underline{\ \ 11{,}44} \\ & \ \ \ \ 136{,}39 \end{aligned}$$

also 1 Th. Torf 1,3639 Th. Sauerstoff, entsprechend 18,98 Th. Blei. 1 Kilogr. Torf verdunstete bei directer Bestimmung der Verdampfungskraft nach Karmarsch's Verfahren 6,34 Kilogr. Wasser, während davon im Großen nur 3,17 Kilogr. Wasser in Dampf von 150^0 verwandelt wurden. Bei obiger Berechnung ist die specifische Wärme der Asche und die geringe Menge Kohlenstoff, welche als Kohle in der Asche bleibt, unberücksichtigt gelassen.

Während die nutzbare Heizkraft direct durch die Verdampfungsversuche gefunden wird, so bedarf es zur Ermittlung der theoretischen einer Elementaranalyse und einer Berechnung des absoluten Wärmeeffects nach Wärmeeinheiten aus der Verbrennungswärme der Elemente. Nach Hartig's Versuchen mit Steinkohlen war deren theoretische Heizkraft meist mehr als um die Hälfte größer, als die praktisch gefundene, so daß ein Drittel der von den Kohlen ausgegebenen Wärme bei Dampfkesselfeuerungen als ungenutzt verloren gehend angesehen werden darf. Sauerwein erzielte bei seinen Versuchen mit hannoverschen Steinkohlen 56,57, mit westphälischen 56,8 Proc. des theoretischen Heizeffects.

Soll der Heizeffect eines nassen Brennstoffs auf den eines trocknen umgerechnet werden, so geschieht dies in in folgender Weise. 1 Pfd. einer Steinkohle mit 3 Proc. Wasser gebe 7,86 Pfd. Wasserdampf; es werden dann 0,97 Pfd. trockne Kohle 7,86 Pfd. Wasser im Kessel und 0,03 Pfd. hygroskopisches Wasser unter dem Kessel verdampfen, somit 1 Pfd. trockne Kohle 8,13 Pfd. Dampf liefern nach der Proportion: 0,97 : 7,86 = 1 : x.

Man habe lufttrocknes Holz mit 25 Proc. Wasser. Da gedörrtes, ganz trocknes Holz 3600 Wärmeeinheiten entwickelt, so liefert 1 Pfd. Holz mit 25 Proc. Wasser 3600 × 0,75 = 2700 Wärmeeinheiten, wovon noch, da 1 Pfd. Wasser zur Verdampfung etwa 650 Wärmeeinheiten erfordert, 650 × 0,25 = 162,5 Wärmeeinheiten an das Wasser für Umwandlung in Dampf abzusetzen sind, so daß nur 2700 — 162,5 = 2537,5 Wärmeeinheiten nutzbar gemacht werden.

B. Zur Bestimmung des specifischen Wärmeeffects eines Brennmaterials multiplicirt man den Werth des absoluten Wärmeeffects mit dem specifischen Gewicht, welches letztere am sichersten dadurch gefunden wird, daß man ein bestimmtes Volum (Scheffel, Tonne, Cubikfuß) des Brennstoffs zu wiederholten Malen wägt, aus den erhaltenen Zahlen den Durchschnitt nimmt und diesen auf das Gewicht eines gleich großen Volums Wasser bezieht.

C. Der pyrometrische Wärmeeffect oder die Wärmeintensität hängt ab: 1) von der Menge, dem Druck und der specifischen Wärme (d. h. von der Fähigkeit, bei Aufnahme einer bestimmten Wärmemenge eine mehr oder weniger hohe Temperatur anzunehmen) der Verbrennungsproducte. Die Verbrennungshitze ist um so größer, je geringer die Menge der Verbrennungsproducte und die mittlere specifische Wärme derselben, und je mehr Brennmaterial in einer gewissen Zeit verbrennt. In letzterer Beziehung wirken besonders günstig die zweckmäßige Zerkleinerung des Brennmaterials, die Anwendung von Gebläseluft, Vorwärmen der Schmelzmaterialien und besonders die Anwendung von erhitzter Luft. Während kalte Luft erst die Entzündungstemperatur des Brennmaterials allmälig annehmen muß, sich dabei ausdehnt und theilweise erst außerhalb des eigentlichen Schmelzraumes zum Effect kommt, so tritt die heiße Luft sofort in mehr verdichtetem Zustande in den engeren Kreis der intensivsten Hitze und kommt in diesem hauptsächlich zur Wirkung. Dadurch, daß man die Verbrennung unter einer höheren Pressung als der atmosphärischen bewirkt und dieselbe bei höherer Spannung im Heizraum continuirlich erhält, um so mehr steigert sich die Temperatur, z. B. bei Anwendung von Unterwind (Heintz, Steinheil und Erter im Polyt. Centralbl. 1855, S. 1368).

2) Von der zugeführten Luftmenge. Bei großem Luftüberschuß wird zwar eine vollständige Verbrennung erreicht, aber die Menge der Verbrennungsgase nimmt zu und dadurch die Verbrennungstemperatur ab. In dieser Weise wirkt auch immer der in der Luft enthaltene Stickstoff. Bei mangelndem Luftzutritt findet in Folge unvollständiger Verbrennung bis zu $^1/_3$ Wärmeverlust Statt. Nur dadurch, daß man feste Brennstoffe in gasförmige überführt, läßt sich der Lufzutritt zu ihrer vollständigen Verbrennung genauer reguliren. Bei der Vergasung der Brennstoffe kommen aber wegen unvollständiger Verbrennung nicht alle Wärmeeinheiten zur Entwicklung. Da bei 0^0 C. und 760 Millim. Barometerstand 1 Cubikm. Sauerstoff 1428 Grm. und 1 Cubikm. Luft 1295 Grm. wiegt und 1 Kilogr. derselben resp. 0,700 und 0,772 Cubikm. mißt, so braucht zur vollständigen Verbrennung

	Cubikm. Sauerstoff bei 0	bis 15^0 C.	Cubikm. Luft bei 0	bis 15^0 C.
1 Kilogr. Kohlenstoff	5,60	5,90	9,20	9,70
1 „ Wasserstoff	1,87	1,97	26,60	28,00

und die verschiedenen Brennmaterialien erfordern bei später anzugebender Zusammensetzung bei 15^0 C.: Holz mit 20 Proc. Feuchtigkeit 5,21, trocknes Holz 6,51, Torf mit 16 Proc. Feuchtigkeit 5,57, trockner Torf 7,36, trockne Braunkohle 7,36, trockne Steinkohle 9,05, trockner Anthracit 9,57, trockner Kohks 9,03 und trockne Holzkohle 9,06 Cubikm. Luft zur vollständigen Verbrennung. In Wirklichkeit muß man aber wenigstens doppelt so viel Luft zuführen, weil sonst der Brennstoff schon lange vor Erschöpfung des Sauerstoffs der Luft verlischt.

3) Von der Wärmemenge, welche der auftretende Wasserdampf bindet. Letzterer kann entweder durch hygroskopisches Wasser oder durch bei der Verbrennung entstehendes chemisches Wasser gebildet werden. 1 Gewichtstheil Wasser im Brennmaterial nimmt etwa 435^0 C. Wärme im entstandenen Wasserdampf mit weg. Als Wärmebeförderungsmittel empfehlen sich in dieser Beziehung trocknes Brenn- und Schmelzmaterial, Aus-

trocknen der Oefen und der Verbrennungsluft, Anwendung verkohlter Brennstoffe statt roher, welche letztere beim Verbrennen immer Wasser geben.

4) Von der Zusammensetzung des Brennstoffs, namentlich von seinem Kohlenstoffgehalt, was mit Nr. 1 zusammenhängt, sowie von seiner Dichtigkeit. Man hat auf die weiter unten angegebene Weise berechnet, welche Temperaturen verschiedene Stoffe beim Verbrennen in Sauerstoff und in der Luft liefern, nämlich

	In Sauerstoff.	In Luft.
Kohlenstoff, zu Kohlensäure verbrennend	9873° (10179)	2458° C. (2703)
Kohlenstoff, zu Kohlenoxydgas verbrennend	—	1310
Kohlenoxydgas	5316 b. 7090	2121 b. 2828
Kohlenwasserstoffgas (CH)	6308	2290
„ (CH_2)	4766	1935
Wasserstoff	4073	2080

Hieraus geht hervor, daß der Kohlenstoff einen höheren pyrometrischen Wärmeeffect hat als Wasserstoff, während es sich mit dem absoluten Wärmeeffect umgekehrt verhält. Da durch Umwandlung der 2458° heißen Kohlensäure in Kohlenoxydgas durch Berührung mit glühendem Kohlenstoff eine Temperaturerniedrigung von 2458 — 1360 = 1148, durchschnittlich 1200° C. eintritt, so muß eine solche Umwandlung bei der Verbrennung im Großen möglichst vermieden werden. Dies geschieht z. B. durch Anwendung einer hinreichenden Menge Gebläseluft, hauptsächlich aber durch ein möglichst dichtes Brennmaterial. Da bei gleichem Volum Brennstoff, welches die heiße Kohlensäure durchstreicht, lockeres Brennmaterial eine weit größere Oberfläche hat, als dichteres, so wandelt ersteres auch die Kohlensäure leichter in Kohlenoxydgas um. So hat nach Mitscherlich ein Stückchen Holzkohle von 0,9565 Gramm Gewicht in seinen Zellen, von etwa 1/2400 Zoll Durchmesser jede, an 73 Quadratfuß Oberfläche. Es geben deshalb die dichteren Kohks eine größere Hitze als Holzkohlen.

Die **Ermittlung des pyrometrischen Wärmeeffects** geschieht:

1) Durch **Berechnung** aus der Menge der Verbrennungsproducte, deren mittlerer specifischen Wärme und der latenten Wärme des Dampfes. Derartige Berechnungen führen nicht selten zu Resultaten, welche mit der Praxis nicht im Einklang stehen, z. B. daß Metalle mit Brennstoffen der Theorie nach nicht geschmolzen werden können, während es in Wirklichkeit doch geschieht. Dies kann seinen Grund haben in der noch nicht hinreichend genauen Bestimmung des absoluten Wärmeeffects und der specifischen Wärme, sowie darin, daß die Brennstoffe als complicirte Verbindungen, namentlich in verschiedenen Perioden der Verbrennung anders verbrennen als ihre Elemente u. dgl. m. Wesentlichen Einfluß auf das Resultat der Verbrennung hat der geringere oder größere Zutritt der Luft*).

2) Durch **Pyrometer** (S. 73, 119), welche meist weniger genau die Temperaturen nach Celsius'schen Graden angeben, als eine Vergleichung verschiedener Temperaturen zulassen.

In nachstehender Tabelle sind, nachdem bereits (S. 112 ff.) die Schmelzpunkte der verschiedensten Körper mitgetheilt, die Glühegrade und die mittleren Wärmeeffecte der Brennstoffe zusammengestellt und bei letzteren der Kohlenstoff als Einheit angenommen:

	Abs. W.-E. C = 1.	Spec. W.-E. C = 1.	Pyrom. W.-E. Glühgrade.
Anfangendes Glühen	—	—	525° C.
Dunkelrothgluth	—	—	700
Anfangende Kirschrothgluth	—	—	800
Starke Kirschrothgluth	—	—	900
Völlige Kirschrothgluth	—	—	1000
Dunkle Gelbrothgluth	—	—	1100
Helles Glühen	—	—	1200
Weißgluth	—	—	1300
Starke Weißgluth	—	—	1400
Gasförmige Brennstoffe	0,080 bis 0,205	0,00010 bis 0,00027	1450 bis 1850
Blendende Weißgluth	—	—	1500 bis 1600
Holz	0,36 bis 0,47	0,14 bis 0,28	1575 bis 1750
Torf	0,37 bis 0,65	—	1575 bis 2000
Braunkohle	0,43 bis 0,85	—	1800 bis 2200
Steinkohle mit 5 Proc. Wasser und 5 Proc. Asche	0,79 bis 0,96	1,06 bis 1,14	2200 bis 2350
Torfkohle	0,33 bis 0,85	—	2050 bis 2350
Holzkohle	0,64 bis 0,97	0,10 bis 0,20	2100 bis 2450
Kohks mit nicht über 5 Proc. Asche	0,84 bis 0,97	0,33 bis 0,46	2350 bis 2450

Docimastische Untersuchung der Brennmaterialien. Diese erstreckt sich auf die Bestimmung des Wärmeeffects, des Kohlenausbringens, des Aschen- und Wassergehalts und des physikalischen Verhaltens, sowie der Erscheinungen beim Verbrennen.

Ermittlung des absoluten Wärmeeffects, nach Berthier's Verfahren (S. 147). 1 Gramm getrocknetes möglichst fein zertheiltes Brennmaterial wird mit 40 bis 50 Gramm feingesiebter Bleiglätte in einer Bleitute (Bd. I. S. 863, Fig. 190) innig gemengt, das Gemenge noch mit 20 bis 25 Gramm Glätte bedeckt und die mit Deckel versehene Tute in einem vorher bis zur Rothgluth erhitzten Muffelofen (Bd. I. S. 866) oder Windofen (Bd. I. S. 864) möglichst rasch zum Rothglühen erhitzt, wobei die organischen Bestandtheile des Brennstoffs einen entsprechenden Theil Blei reduciren.

*) Beispiele für derartige Berechnungen: Scheerer's Metallurgie V. Bd. I. S. 145, 385; Schinz in Dingler's Journ. 142, 261; Debray und Deville im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1591. — Knapp's chem. Technol. 1865, Bd. I. S. 308; Lindauer's Hüttenchemie, Prag 1861, S. 226.

Nach $^{3}/_{4}$ bis 1 Stunde, wenn die Bleiglätte vollständig in dünnen Fluß gekommen, nimmt man die Proben heraus, entschlackt nach dem Erkalten und wägt den gehörig abgebürsteten Bleikönig aus. 1 Th. reiner Kohlenstoff reducirt 34, Kohks 22 bis 29, Holzkohlen 28 bis 33,5, Steinkohlen bis 31, Anthracit bis 33, Braunkohlen 14 bis 26, Torf 10 bis 27, Holz 12 bis 15 Th. Blei. Die Probe wird aus (S. 147) angeführten Ursachen um so genauer, je kohlenstoffreicher das Brennmaterial.

Der specifische Wärmeeffect läßt sich aus dem absoluten finden, wenn man das Gewicht des erhaltenen Bleikönigs mit dem specifischen Gewichte des Brennstoffs multiplicirt.

Probe auf das Kohlenausbringen. 5 bis 10 Grm. des Brennstoffs werden in einer gut bedeckten Bleitute im Muffelofen einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt, bis aus den Fugen am Deckel der Tute keine brennbaren Gase mehr treten. Die herausgenommene Tute läßt man bedeckt völlig erkalten und wägt deren Inhalt. Das Kohlenausbringen variirt je nach der Beschaffenheit des Brennstoffs und ob man eine langsam oder rasch steigende Temperatur anwendet. Bei letzterer ist das Ausbringen geringer als bei ersterer. Bei Steinkohlen läßt die Beschaffenheit des Kohks erkennen, ob man es mit einer Back-, Sinter- oder Sandkohle zu thun hat.

Bestimmung des Aschengehalts. Die bei der vorigen Probe erhaltene Kohle wird fein gerieben und auf einem flachen Röstscherben (Bd. I. S. 871) so lange im Muffelofen erhitzt, bis sich keine glimmenden Kohlentheilchen mehr zeigen. Die Beschaffenheit der erfolgenden Asche (Farbe, Aggregatzustand rc.) ist näher zu beachten.

Bestimmung des Wassergehalts. 1 bis 5 Grm. zerkleintes Brennmaterial werden auf einem Uhrglase oder im Porzellantiegel einer Temperatur von 118 bis 120° C. im Luftbade oder über einer sonstigen Wärmequelle so lange (bis 12 Stunden) ausgesetzt, bis zwei Wägungen übereinstimmende Resultate geben.

Ermittlung des physikalischen Verhaltens. Man beobachtet unter Anderm die Structurverhältnisse des Brennstoffs, fremdartige Einmengungen, Größe und Form der Stücke, die Entzündlichkeit, Verhalten beim Verbrennen, indem man ein Stück in eine heiße Muffel wirft (Verbrennen mit ruhiger oder prasselnder, kurzer oder langer, stark rußender oder heller Flamme, Zerspringen) u. dgl. m.

Chemische Analyse der Brennstoffe. Diese bezweckt gewöhnlich die Bestimmung des *Kohlenstoffs*, *Wasserstoffs*, *Sauerstoffs* und *Stickstoffs* durch die Elementaranalyse, über welche das Nähere aus analytisch-chemischen Handbüchern, *Liebig* und *Kopp's* Jahresbericht, *Fresenius'* Zeitschrift für analytische Chemie u. a. nachzusehen ist. Es soll hier nur kurz angedeutet werden, daß man *stickstoff-, schwefel- und chlorfreie Brennstoffe* in einer Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen*), welcher entweder glühende Kohlen enthält oder durch Leuchtgas geheizt wird, mittelst chromsauren Bleioxyds unter Zusatz von $^{1}/_{10}$ sauren chromsauren Kalis verbrennt, die dabei gebildete Kohlensäure und die Wasserdämpfe zunächst durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr zur Absorbirung der letzteren und dann durch einen gewogenen Kaliapparat zur Zurückhaltung der Kohlensäure leitet. Das Mehrgewicht dieser Apparate ergiebt resp. durch die Verbrennung entstandenes Wasser und Kohlensäure, aus denen man den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff berechnet, wo sich dann der Sauerstoffgehalt aus der Differenz ergiebt, nachdem der Aschengehalt auf die unten angegebene Weise zuvor ermittelt ist.

*) Oefen für Leuchtgasfeuerung in Ann. d. Chem. u. Pharm. 107, 37; 139, 70.

Wendet man zur Verbrennung, wie dies sonst bei der Elementaranalyse geschieht, chromsaures Bleioxyd allein oder Kupferoxyd für sich oder gemeinschaftlich mit Sauerstoffgas oder letzteres nur allein an, so bleibt in der Asche, welche Alkalien und alkalische Erden enthält, an diese gebundene Kohlensäure zurück, welche aber bei Zusatz von saurem chromsauren Kali zum chromsauren Bleioxyd vollständig ausgetrieben wird.

Bei einem *Schwefelgehalt* bildet sich stets schweflige Säure, welche im Kaliapparat zurückgehalten wird und dann den Kohlenstoffgehalt irrthümlich zu hoch finden läßt. Man vermeidet dies dadurch, daß man zwischen Verbrennungs- und Chlorcalciumrohr ein mit trocknem Bleisuperoxyd gefülltes Röhrchen anbringt, welches die schweflige Säure zurückhält, nach *Bunsen* aber auch nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag, weshalb es zu genaueren Resultaten führt, wenn man nach *Carius* die Substanz in einer 60 bis 80 Centimeter langen Röhre mit chromsaurem Bleioxyd verbrennt und den vorderen, 10 bis 20 Centimeter mit dem Bleisalz gefüllten Theil der Röhre nur zum schwachen Glühen erhitzt. — *Zur directen Bestimmung eines Schwefelgehalts* in Steinkohlen, Kohks rc. schmilzt man 1 Grm. der getrockneten Substanz mit 16 Grm. Chlornatrium, 8 Grm. salpetersaurem Kali und 4 Grm. kohlensaurem Kali in einem Platintiegel, löst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf, verdampft zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtrirt, fällt die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und bestimmt den schwefelsauren Baryt.

Chlorhaltige Substanzen veranlassen bei Anwendung von Kupferoxyd zur Verbrennung die Ueberführung von Kupferchlorür und bei zu lange fortgesetztem Ueberleiten von Sauerstoff eine Chlorentwicklung aus Kupferchlorür, welche Fehlerquellen nach *Kraut* dadurch beseitigt werden, daß man vor das Kupferoxyd am Ende der Verbrennungsröhre Kupferdrehspäne und obenauf ein aufgerolltes Silberblech legt, welche alles Chlor aufnehmen. Dieses läßt sich dadurch bestimmen, daß man die Substanz in einem einseitig geschlossenen Verbrennungsrohre mit reinem Aetzkalk glüht, denselben nach beendigter Zersetzung in verdünnter Salpetersäure löst und das Chlor mit Silberlösung fällt.

Bei *stickstoffhaltigen Brennstoffen* werden Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in vorhinniger Weise bestimmt, nur muß sich im Verbrennungsrohr metallisches Kupfer zur Zerlegung entstandener Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen befinden. Der Stickstoffgehalt selbst wird auf die bereits (Bd. I. S. 576; Bd. II.

(S. 481) näher angegebene Weise bestimmt, daß man die Substanz im Verbrennungsrohr mit Natronkalk glüht, das dabei gebildete Ammoniak durch einen mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat leitet, die Flüssigkeit eindampft, durch Chlorplatin Platinsalmiak ausfällt, diesen glüht und den Stickstoffgehalt aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet. Auch leitet man wohl das Ammoniak durch mit Normalsalzsäure oder mit Normalschwefelsäure gefüllte Gläser, bestimmt dann den Gehalt der freien Säure durch Titriren, berechnet daraus den durch einen Theil Säure gebundenen Ammoniakgehalt und daraus den Stickstoffgehalt. — Das Verfahren zur Analyse der Brennmaterialaschen*) ist zu modificiren, je nachdem die Aschen in Wasser lösliche Bestandtheile enthalten, durch Salzsäure aufschließbar sind oder nicht. Das Einäschern des getrockneten Brennstoffs geschieht am besten auf die Weise, daß man ihn zuvor bei niedriger Temperatur in einem bedeckten Platintiegel oder Porzellantiegel verkohlt, den Rückstand nöthigenfalls aufreibt und in einer flachen Schale unter der Muffel oder in einem schiefgestellten Platintiegel über der Lampe verbrennt. Bei schwer verbrennlichen Stoffen (Kohks, Anthracit, Graphit) leitet man wohl Sauerstoffgas in den glühenden Platintiegel. Auch empfiehlt es sich, den Platintiegel mit der rohen Substanz in einen hessischen Tiegel zu stellen, auf dessen Boden sich Braunstein befindet, und ihn in Gluth zu versetzen.

A. Feste Heizstoffe.

I. Holz).** — Bestandtheile. Das Holz besteht im Wesentlichen aus Holzfaser oder Cellulose, in deren Zellen und Gefäßen sich der Saft befindet. Letzterer enthält neben gewissen organischen Bestandtheilen (Harzen, Extractivstoffen) und Excreten, anorganische Bestandtheile (Asche) und Wasser in variablen Mengen. Wie aus später mitzutheilenden Analysen hervorgeht, besitzt die im völlig trocknen Holze etwa 96 Proc. ausmachende Holzfaser bei den verschiedenen Hölzern nahezu dieselbe chemische Zusammensetzung und bedingt somit letztere diese Verschiedenheit nicht. Diese hat ihren Grund hauptsächlich in der abweichenden Zusammensetzung der Saftbestandtheile (Nadelhölzer enthalten vorwaltend Harze, Laubhölzer Extractivstoffe) und in der Structur der Pflanzenfaser, deren Zellen je nach der botanischen Art und gewissen Einflüssen des Bodens, der Witterung u. a. bald größer, bald feiner und verschieden geformt sind, in Folge dessen die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht des Holzes variirt. Je nach diesem unterscheidet man in der Praxis harte und weiche Hölzer und rechnet zu ersteren Eiche, Roth- und Weißbuche, Birke, Ulme, Buchsbaum, Nußbaum, Pflaumenbaum, Birnbaum, Kastanie, Esche, Wachholder, Cornelkirsche; zu den weichen Fichte oder Rothtanne, Weißtanne, Linde, Aspe, Schwarzpappel, Weide; zu den halbharten Ahorn, Acacie, Vogelbeere, Apfelbaum, Erle, Maulbeerbaum, Roßkastanie, Lärche, Kiefer. Der Stamm und die Aeste der Bäume zeigen von außen nach innen folgende concentrische Lagen: die Rinde, den Bast, eine aus mehr oder weniger losen biegsamen Fasern bestehende Schicht, den Splint, eine weiche holzartige Masse von hellerer Farbe als das Holz, das nach der Mitte hin (Kernholz) immer fester werdende Holz selbst und die Markröhre. Das Wachsen des Holzes geschieht auf die Weise, daß sich alljährlich zwischen Bast und Splint ringsum eine splintbildende Lage von Gefäßbündeln (Jahrringe, Jahre) bildet, während der ältere Splint sich allmälig verdichtet und zu eigentlichem Holz wird. Je dichter und härter die Holzarten, desto weniger gut lassen sich die Jahresringe wahrnehmen. Dieselben werden von den vom Mittelpunkte nach der Peripherie radial auslaufenden Markstrahlen durchsetzt, welche in ihrer Vereinigung mehr oder weniger stark hervortreten und die Spiegel bilden, deren Ebene diejenige ist, in welcher sich das Holz am leichtesten und regelmäßigsten spalten läßt.

Je langsamer eine Holzart wächst, um so dichter legen sich die Jahrringe zusammen, daher mehr bei Bäumen auf einem hohen dem Wetter ausgesetzten Standorte, als bei solchen in Ebenen. Außer der örtlichen Lage ist nach Chevandier auf das Wachsthum der Bäume noch von Einfluß die Beschaffenheit des Bodens sowohl hinsichtlich seiner geognostischen Beschaffenheit, als seines Feuchtigkeitszustandes und die Art des Holzes. Der Feuchtigkeitszustand des Bodens ist von größerem Einfluß als seine geognostische Beschaffenheit, wie auch Uebermaß und Mangel an Feuchtigkeit gleich nachtheilig sind. Je nach der Holzart und ihrem Standort wechselt die Größe des Zuwachses von einem gewissen Zeitpunkt an, welche bei der Eiche etwa im 77., bei der Fichte bei gutem Boden im 115., bei mittlerem im 76. und bei der Kiefer im 50. bis 51. Jahre ihren Höhepunkt erreicht. Der jährliche Zuwachs von Fichten im Torfgrund betrug 1,80, im trocknen Grund 3,40, bei Regen 8,20 und bei Bewässerung 11,6 Kilogr. Nach Durocher fällt man für den Hüttenbetrieb 25- bis 60-jährige und zum Verkohlen 30-jährige Fichten.

Im Nachstehenden soll zunächst von dem physikalischen Verhalten des Holzes hinsichtlich seines Wassergehalts und des specifischen Gewichts, dann von seiner Zusammensetzung die Rede sein.

Wassergehalt des Holzes*). Die Menge des Saftes und somit die Quantität des Wassers, welches im Holze circulirt, ist in den verschiedenen Jahres-

*) Liebig und Kopp's Jahresberichte. — Poggendorff's Handwörterbuch 2. Aufl. Bd. 1. Analyse. — Zinken, Die Braunkohle 1865. I. 12. — Fresenius, Anweisung zur quant. chemischen Analyse.

**) Klein, Beitr. zur phys. technol. Kenntniß des Holzes, 1838; Chevandier in Ann. de Chim. et Physiq. 3. sér. X, 156; Compt. rend. XXIV, p. 275. 422; Dingler's Journ. 91, 377; 92, 46; Liebig's Jahresber. 1847/8, S. 1098; Durocher in Ann. de min. 5. sér. IX, 356; Wachsthum des Holzes, Dingler's Journ. 7, 381; Karmarsch, Mechanische Technologie 1866, 1, 625; Nördlinger, Technische Eigenschaften der Hölzer 1852—61; v. Berg, Anleit. z. Verkohlen d. Holzes, Darmstadt 1860, S. 22.

*) Schübler u. Neuffer in Erdmann's Journ. f. ökonom. Chemie VII, 35; Chevandier im Polyt. Centralbl. 1847, S. 292; Af Uhr, Anleit. z. Verkohlen d. Holzes, deutsch v. Blumhof, 1820, S. 13; Violette in Ann. de Chim. et Physiq. III. 39, 307.

zeiten in sehr ungleicher Quantität darin enthalten. Im Frühjahr, beim Wiederbeleben der Vegetation ist die Saftbildung am größten, da ja die jungen Blätter und Zweige ihre unorganische Nahrung nur in Wasser gelöst aus dem Erdboden erhalten können; im Herbst, beim Abfallen der Blätter verringert sich die Menge des Saftes bedeutend und erreicht im Winter ihr Minimum. Die Hölzer, welche zum Brennen oder zur Verkohlung benutzt werden sollen, werden daher am besten im Winter oder im Herbste gefällt, während andere, deren Werth in den Bestandtheilen ihres Saftes beruht, dann umgehauen werden, wenn dieser im vollen Fließen begriffen ist.

Schübler fand einen bedeutenden Unterschied im Holze, welches im Januar und im April gefällt war, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

		Wassergehalt.		Wassergehalt.
Eschenholz	Ende Januar	28,8	Anfangs April	38,6
Ahorn	"	33,6	"	40,3
Roßkastanie	"	40,2	"	47,1
Tanne, Pinus abies	"	52,7	"	61,0

Der Saft ist sehr ungleich im Holze vertheilt. Der Stamm enthält in den äußeren Schichten weit mehr Wasser als im Innern, die Zweige führen sogar noch mehr als die reichsten Theile des Stammes. Rechtzeitig geschnittenes Holz enthält 20 bis 25 Proc. Feuchtigkeit, von der selbst nach langem Liegen nur ein verhältnißmäßig geringer Theil entweicht.

Schübler's und Hartig's Versuche weisen folgenden Wassergehalt in den verschiedenen frischen Holzarten nach:

	Procentgehalt an Wasser.
Hainbuche — Carpinus betul.	18,6
Saalweide — Salix caprea	26,0
Ahorn — Acer pseudo-platanus	27,0
Vogelbeere — Sorbus aucuparia	28,3
Esche — Fraxinus excelsior	28,7
Birke — Betula alba	30,8
Mehlbeere — Crataegus torminal.	32,3
Eiche — Quercus robur	34,7
Stieleiche — Quercus pedunculata	35,4
Weißtanne — Pinus abies dur.	37,1
Roßkastanie — Aesculus hippocast.	38,2
Kiefer — Pinus silvestris *L.*	39,7
Rothbuche — Fagus sylvatica	39,7
Erle — Betula alnus	41,6
Espe — Populus tremula	43,7
Ulme — Ulmus campestris	44,5
Rothtanne — Pinus picea dur.	45,2
Linde — Tilia europaea	47,1
Ital. Pappel — Populus italica	48,2
Lärche — Pinus larix	48,6
Baumweide — Populus alba	50,6
Schwarzpappel — Populus nigra	51,8

Die Quantität des Wassers, welche im frischen Holze enthalten ist, ist daher sehr groß. Würde man es in diesem Zustande zum Brennen benutzen, so würde eine bedeutende Quantität Wärme erforderlich sein, um das Wasser in Dampf zu verwandeln, ehe der übrige Theil zur Verbrennung gelangen könnte. Um diesen Aufwand von Material zu vermeiden, läßt man das Holz erst längere Zeit an der Luft liegen, wobei dasselbe an die Luft so viel Wasser abgiebt, bis es sich mit dem Wassergehalt derselben ins Gleichgewicht gesetzt hat. Da letzterer variirt, so ist auch der Wassergehalt des lufttrocknen Holzes kein constanter und beträgt im günstigsten Fall bei 1½ bis 2 Jahren vor Regen geschütztem Holze mindestens noch 15 bis 20 Proc. und kann wieder zunehmen, wenn das lufttrockne Holz mit feuchterer Luft wieder in Berührung kommt (Quellen). Beim Uebergang in den lufttrocknen Zustand schwindet das Holz, und zwar in der Längenrichtung nur unbedeutend, dagegen weit stärker nach der Quere, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, in welcher die Schwindungsgröße als der Unterschied zwischen dem ganz grünen oder künstlich in Wasser durchnäßten und dem bei 15° R. an der Luft getrockneten Holze zu verstehen ist.

Holzarten.	Größe des Schwindens für			
	Längenholz.	Querholz in der Richtung der		Querholz im Durchschnitt.
		Spiegel.	Jahrringe.	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Ahorn	0,022	3,25	6,59	4,97
Birke	0,222	3,86	9,30	6,58
Buche (Rothbuche)	0,200	5,03	8,06	6,54
" (Weißbuche)	0,400	6,66	10,90	8,78
Ebenholz	0,010	2,13	4,07	3,10
Eiche	0,223	3,68	8,21	5,95
Erle	0,369	2,91	5,07	3,99
Esche	0,187	3,84	7,02	5,43
Fichte (Rothtanne)	0,076	2,41	6,18	4,29
Föhre	0,120	3,04	5,72	4,38
Lärche	0,075	2,17	6,32	4,24
Linde	0,208	7,79	11,50	9,64
Mahagoni	0,110	1,09	1,79	1,44
Pappel	0,125	2,59	6,40	4,49
Tanne (Weißtanne)	0,122	2,91	6,72	4,81
Ulme	0,124	2,94	6,22	4,58
Weide	0,697	2,48	7,31	4,89

Unter allen diesen Hölzern hat Mahagoni das geringste Schwindmaß. Erfolgt das Schwinden nicht in allen Theilen gleichförmig, so tritt ein Werfen des Holzes ein.

Es verlieren durch die Schwindung dem Volum nach die Laubhölzer 20, die Nadelhölzer 6 Proc., die Stammquerschnitte an Umfang bei Laubhölzern 11 und bei Nadelhölzern 6 Proc. Beim Aufklaftern des frischen Holzes nimmt man auf dieses Schwindmaß Rücksicht, indem man die Höhe des Klafters von 60 Zoll um 3 bis 5 oder noch mehr Zoll erhöht, wo sie dann beim Trocknen des Holzes an der Luft auf das gesetzliche Maß schwindet.

Das Trocknen des Holzes geschieht am besten auf die Weise, daß man dasselbe in Kloben oder Theile spaltet, diese an einem trocknen luftigen Orte regelmäßig zu Haufen aufschichtet (aufzaint), an den Seiten derselben zu größerer Stabilität Schränke anbringt, und zum besseren Eindringen der Luft drei Scheite am Fuße

des Haufens undicht aufschichtet oder Fußscheite quer einlegt. Der Haufen wird gegen Regen mit einem losen Holzdach versehen oder aus den obersten ganz dicht gelegten Scheiten eine Dachform hergestellt. Durch Abschälen der Rinde befördert man das Trocknen sehr, wie Afuhr's Versuche erwiesen haben. Danach war nach drei Monaten entrindetes Holz völlig lufttrocken, während das mit Rinde versehene kaum 1 Proc. seines Gewichts verloren hatte. 1 Klafter = 20 Ctnr. schweres lufttrocknes Holz mit 15 bis 20 Proc. Wasser enthält 3 bis 4 Ctnr. (150 bis 200 Liter) Wasser und 17 bis 16 Liter trockne Holzsubstanz.

Bedarf es zur Erzeugung höherer Temperaturen mit dem Holze einer möglichst vollständigen Austreibung des Wassers, so sind dazu höhere Temperaturen (S. 142) nöthig. Nach Violette zeigten sich bei zwei Jahre lang aufbewahrtem Holze mit zunehmender Temperatur folgende Verflüchtigungsverhältnisse fürs Wasser:

	100 Th. dieser Holzart geben Wasser:			
Temperatur.	Eiche.	Esche.	Ulme.	Wallnuß.
125° C.	15,26	14,78	15,32	15,55
150° „	17,93	16,19	17,02	17,43
175° „	32,13	21,22	36,94	21,00
200° „	35,80	27,51	33,38	41,77
225° „	44,31	33,38	40,56	36,56

Von 200° C. an beginnt schon die trockne Destillation des Holzes.

Das gedarrte Holz muß rasch verbraucht werden, weil es begierig Feuchtigkeit einsaugt. Bei 136° ausgetrocknete Späne zogen in 24 Stunden im Winter 17 bis 19, im Sommer 6 bis 9 Proc. Wasser an. Durch Auslaugen der Saftbestandtheile, welche nach dem Eintrocknen jene Feuchtigkeit aufnehmen, mittelst heißer Wasserdämpfe läßt sich das Holz gegen die Aufnahme von Feuchtigkeit schützen.

Dichtigkeit der verschiedenen Holzarten *). Nach dem Fällen sind die meisten Hölzer leichter als Wasser, obgleich ihre festen Bestandtheile eine größere Schwere als das Wasser besitzen. Nur wenige Hölzer sinken in frischem Zustande im Wasser unter, diese sind sehr hart und in ihnen sind die kleinsten Theilchen der Holzfaser so dicht an einander gelagert, daß nur wenig Luft in ihren Poren zurückbleiben kann. Die in dem Holze eingeschlossene Luft bedingt die scheinbare Leichtigkeit desselben; wird sie vollkommen vom Wasser verdrängt, so sinkt das Holz unter, ebenfalls wenn so viel Holzfaser im dichten Raume zugegen ist, daß keine oder nur wenig Luft zurückbleiben kann. Beim Trocknen wird der Wassergehalt theilweise durch Luft ersetzt. Diese Verhältnisse machen eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts der Holzarten sehr schwierig, da dasselbe aus dem der festen Zellenmasse, dem des darin befindlichen Wassers und der eingeschlossenen Luft zusammengesetzt ist.

*) Karmarsch in Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie II. 207; VII. 45. Knoblauch, über den Zusammenhang zwischen den physik. Eigensch. u. den Structurverhältnissen des Holzes im Polyt. Centralbl. 1859, S. 312; Dingler's Journ. 10, 178; Oesterr. Zeitschr. 1857, S. 66.

Wie bereits bemerkt, hängt die Dichtigkeit des Holzes hauptsächlich von der botanischen Species, vom Wachsthum und Gefüge ab. So fand Nördlinger das specifische Gewicht von Buchenholz von 40 Jahrringen auf den Zoll zu 0,770, solches mit 10 Jahrringen zu 0,412.

Nachstehend geben wir eine Tabelle der Resultate, welche Brisson bei seinen Bestimmungen des specifischen Gewichts verschiedener Hölzer erhielt:

Name des Holzes.	Spec. Gewicht.
Granatbaum	1,35
Ebenholz	1,33
Holländischer Buchsbaum	1,32
Eiche von 60 Jahr Alter	1,17
Mispelbaum	0,94
Olivenbaum	0,92
Französischer Buchsbaum	0,91
Spanischer Maulbeerbaum	0,89
Buche	0,85
Esche	0,84
Erle	0,80
Spanischer Taxusbaum	0,80
Apfelbaum	0,79
Holländischer Taxusbaum	0,78
Pflaumenbaum	0,78
Ahorn	0,75
Kirschbaum	0,75
Orangenbaum	0,70
Quittenbaum	0,70
Ulme	0,67
Französischer Nußbaum	0,67
Birnbaum	0,66
Spanischer Cypressenbaum	0,64
Linde	0,60
Haselnuß	0,60
Weide	0,58
Tanne	0,55
Spanische Pappel	0,52
Pappel	0,38
Korkbaum	0,24

Wenn man gewöhnliches Holz so fein feilt oder raspelt, daß die einzelnen Theilchen völlig von einander gerissen werden, und es dann in Wasser legt, so werden sie, sobald sie völlig von Wasser durchdrungen sind, in diesem untersinken und dadurch ihre größere Schwere beweisen. Nach Rumford's Beobachtungen haben dann alle Holzarten, wo und unter welchen Umständen sie auch gewachsen sein mögen, nahezu dieselbe Schwere, ihr specifisches Gewicht varirt nach ihm nur zwischen 1,46 und 1,53. Das wirkliche Gewicht des Holzes, also die Anzahl Pfunde, welche ein Cubikfuß wiegt, ist aber bei derselben Holzsorte je nach ihrem Alter, dem Boden, auf dem sie gewachsen, je nachdem sie mehr oder weniger dem Winde ausgesetzt ist, verschieden; im Allgemeinen kann man aber annehmen, daß junges Holz schwerer als altes ist.

Bei den Bestimmungen Brisson's sind die näheren Umstände, unter welchen die Wägungen ausgeführt, nicht angegeben; die folgende Uebersicht hat daher einen größeren Werth:

A. Name des Holzes.	Hartig.		Werneck.	Winkler.	Muschenbroek.
	Frisch gefällt.	Lufttrocken.	Scharf getrocknet.	Scharf getrocknet.	
Steineiche	1,0754	0,7075	0,6441	0,663	0,929
Stieleiche	1,0494	0,6777	—	0,663	—
Baumweide	0,9859	0,4873	0,4464	0,457	0,585
Buche	0,9822	0,5907	0,5422	0,560	0,852
Ulme	0,9476	0,5474	0,5788	0,518	0,600
Hainbuche	0,9452	0,7695	—	0,691	—
Lärche	0,9205	0,4735	—	0,441	—
Kiefer	0,9121	0,5502	0,4205	0,485	—
Ahorn	0,9036	0,6592	0,5779	0,618	0,755
Esche	0,9036	0,6440	0,6337	0,619	0,734
Birke	0,9012	0,5550	0,5699	0,598	—
Vogelbeeren	0,8993	0,4716	—	0,552	—
Tanne	0,8941	0,5910	0,4303	0,493	0,550
Fichte	0,8699	0,5749	0,3838	0,434	—
Mehlbeere	0,8633	0,5001	—	0,549	0,874
Kastanie	0,8614	0,4390	—	—	—
Erle	0,8571	0,3656	—	0,443	0,800
Linde	0,8170	0,4302	0,3480	0,431	0,604
Schwarzpappel	0,7795	0,3931	—	0,346	0,383
Espe	0,7654	0,4302	—	0,418	—
Italienische Pappel	0,7634	0,3931	0,4402	—	—
Saalweide	0,7155	0,5289	—	0,501	—

B. Name des Holzes.	Specifisches Gewicht. In frischem Zustande.			Nach dem Trocknen.			Durchschnittsgewicht eines rheinl. Cubikf. in Preuß. Gewicht.
	Geringstes Gewicht.	Höchstes Gewicht.	Durchschnitt.	Geringstes Gewicht.	Höchstes Gewicht.	Durchschnitt.	
Ahorn	0,843	0,944	0,893	0,612	0,750	0,681	45
Apfelbaum	0,960	1,137	1,048	0,674	0,793	0,733	48
Birke	0,851	0,987	0,919	0,591	0,738	0,664	44
Birnbaum	—	—	—	0,646	0,732	0,689	45
Buche (Rothbuche)	0,852	1,109	0,980	0,590	0,852	0,721	48
Buchsbaum	—	—	—	0,912	1,031	0,971	64
Ceder	—	—	—	0,561	0,575	0,568	37
Ebenholz (schwarzes)	—	—	—	1,187	1,331	1,259	81
Eibenbaum (Taxus)	—	—	—	0,744	0,807	0,775	51
Eiche	0,885	1,062	0,973	0,650	0,920	0,785	52
Erle	0,809	0,994	0,901	0,423	0,680	0,551	36
Esche	0,778	0,927	0,852	0,540	0,845	0,692	46
Fichte (Rothtanne)	0,794	0,993	0,893	0,376	0,481	0,428	28
Föhre (Kiefer)	0,811	1,005	0,908	0,463	0,763	0,613	40
Grenadillholz (braunes)	—	—	—	0,973	0,973	0,973	64
„ (braunes Eisengrenadill)	—	—	—	1,185	1,185	1,185	78
„ (schwarzes „)	—	—	—	1,283	1,283	1,283	85
Jacaranda	—	—	—	0,908	0,908	0,908	60
Kirschbaum	0,928	0,928	0,928	0,577	0,715	0,646	43
Königsholz	—	—	—	0,980	1,069	1,024	68
Lärche	0,694	0,924	0,809	0,473	0,565	0,519	34
Linde	0,710	0,878	0,794	0,439	0,604	0,522	34
Mahagoni	—	—	—	0,563	1,063	0,813	54
Nußbaum	—	—	—	0,660	0,811	0,735	49
Pappel	0,758	0,956	0,857	0,353	0,591	0,472	31
Pflaumbaum	—	—	—	0,754	0,872	0,813	54
Pockholz	—	—	—	1,263	1,342	1,302	86
Roßkastanie	—	—	—	0,551	0,610	0,580	38
Tanne (Weißtanne)	0,894	0,894	0,894	0,455	0,746	0,600	40
Ulme	0,878	0,941	0,909	0,568	0,671	0,619	41
Weide	0,715	0,855	0,785	0,392	0,530	0,461	30
Weißbuche (Hainbuche)	0,939	1,137	1,038	0,728	0,790	0,759	50
Weißdorn	—	—	—	0,871	0,871	0,871	57

Die Zahlen in A. können ebenfalls nur als annähernd richtig angenommen werden, aber die von Winkler gemachten Beobachtungen sind wahrscheinlich die richtigsten, da er durch ein völlig gleichmäßiges Austrocknen dafür sorgte, sie alle auf gleichen Grad der Trockenheit zu bringen. Er legte sie nämlich sämmtlich vor den Wägungen 6 Monate lang zusammen in einen geheizten Raum, der Gehalt an hygroskopischem Wasser war daher bei allen genau derselbe. Außerdem wandte er die Vorsicht an, jeden Versuch mit demselben Volum Holz zu machen, indem er Würfel von 1 Cubikzoll Größe wog.

Durch einfache Wägung in Wasser ist es nicht möglich genaue Resultate zu erhalten, da bei jedem Versuch eine verschiedene Menge Wasser in das Holz eindringen und so einen Theil der Luft aus den Poren verdrängen wird. Dies geschieht natürlich am leichtesten bei den porösesten Hölzern, so daß diese bedeutend schwerer erscheinen, als sie wirklich sind. Marcus Bull überwand diese Schwierigkeit, indem er die Proben vor der Wägung mit einem Firniß, der dasselbe specifische Gewicht wie das Wasser hatte, überzog und so das Entweichen der Luft verhinderte. Ehe wir die Resultate seiner Versuche anführen, wollen wir die Beobachtungen von Karmarsch mittheilen; diese geben eine vergleichende Uebersicht des specifischen Gewichts verschiedener Hölzer im frischen und trocknen Zustande, darnach wurde das durchschnittliche Gewicht eines Cubikfußes des trocknen Materials in vorstehender Tabelle B. (S. 163 u. 164) berechnet.

Den wirklichen Werth eines Holzhaufens kann man nur durch directe Bestimmung seines Feuchtigkeitsgehalts und nach Ermittlung seines Gewichts erfahren, indem beim Aufspeichern des Holzes, abgesehen von dem specifischen Gewichte, noch zwischen den einzelnen Scheiten bedeutende Zwischenräume bleiben, die nach Marcus Bull's Beobachtungen so bedeutend sind, daß in einem auf gewöhnliche Weise aufgeklafterten Haufen auf 56 Volumtheile Holz durchschnittlich 44 Volumtheile unbenutzter Raum bleiben. Berücksichtigt man dieses und zieht dann den Feuchtigkeitsgehalt ab, so kann man annähernd aus der Masse das wirkliche Gewicht bestimmen, wenn man das specifische Gewicht kennt. Bull's Gewichtsbestimmungen wurden, wie oben angeführt, auf die Weise gemacht, daß er einen Cubikzoll des trocknen Holzes mit Firniß überzog und ihn dann wog. Er kam zu folgenden Resultaten:

	Gewicht eines Cubikmeters = 35,3 engl. Cubikfuß in englischem Gewicht.	Gewicht eines Cubikfußes in englischem Gewicht.	Spec. Gewicht.
Walnuß mit schuppiger Rinde	1227,6 Pfd.	34,7 Pfd.	1,000
Edle Kastanie	1075,8 „	30,5 „	0,885
Amerikanische Esche	919,4 „	26,0 „	0,772
Buche	880,0 „	24,9 „	0,724
Ahorn	875,6 „	24,8 „	0,720
Amerikanische Ulme	704,0 „	19,9 „	0,580
Fichte	668,0 „	18,9 „	0,551
Birke, pappelblättrige	647,6 „	18,3 „	0,530
Amerikanische Roßkastanie	633,6 „	17,9 „	—
Italienische Pappel	481,8 „	13,6 „	—

Ueber denselben Gegenstand haben wir Untersuchungen von Berthier, die wir ebenfalls mittheilen:

Holzart.	Zustand des Holzes.	Gewicht eines Cubikmeters in Kilogrammen.	Gewicht eines Cubikfußes in Pfunden.
Eiche aus dem Hochwald, in der Gegend von Moulins	Seit einem Jahre geschlagen, in gespaltenen Stücken	375	26
Desgleichen	In groben Stücken	515	34
Eiche aus dem Walde von Monadier bei Moulins	Starkes Holz. Seit drei Jahren geschlagen. Klein geschlagen	386	26,3
Desgleichen	In groben Stücken	485	33
Eiche aus der Gegend von Cahors	Seit einem Jahre geschlagen	525	36
Eiche zum Verkohlen	Desgleichen 30 Zoll lang	220 bis 262	15 bis 18
Buche aus der Gegend von Moulins	Starkes Holz. Fein gespalten	400	30
Desgleichen	Zum Theil wurmstichig	375	26
Birke aus der Gegend von Moulins	Sehr große Knüppel	440	32
Espe zum Verkohlen	Desgleichen	190 bis 220	13 bis 15
Tanne	In groben Stücken	300 bis 340	21 bis 22

Die Dichtigkeit des Holzes gewährt zwar einen gewissen Anhalt bei der Beurtheilung des Werthes; man kann aber dennoch nie sicher gehen, wirklich eine preiswürdige Quantität für eine gewisse Summe Geldes zu erhalten, da das Aufklaftern auf so verschiedene Weise ausgeführt werden kann. Der unbenutzte Raum ist dabei manchmal noch bedeutend größer, als oben nach Bull's Versuchen sich ergab, namentlich wenn kleine Scheite und Reisig mit dem groben Holze vermischt werden. Man sollte daher stets darauf sehen, möglichst große, gerade Scheite zu erhalten, und wird dann dem schwersten, trockensten Holz den Vorzug geben.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Holzfaser. Der Hauptbestandtheil der Bäume und fast aller Pflanzen wird durch die Holz- oder Pflanzenfaser gebildet. Diese ist in ihrem Aeußern sehr verschieden, sie kommt als festes Holz im Baumstamme, als gallertartige Masse in vielen Moosen, als elfenbeinharte Substanz in den Elfenbeinnüssen — der Frucht von Phytelephas macrocarpa und microcarpa — vor. Die Holzfaser wird von manchen Chemikern auf verschiedene Weise betrachtet. Payen glaubte sie in zwei verschiedene Stoffe theilen zu können, von denen er den einen Cellulose nannte. Dieser bildet die Gefäße und Schläuche der verschiedenen Pflanzen, in denen die Säfte enthalten sind, und wird namentlich in der ersten Zeit des Wachsthums entwickelt. Allmälig lagern sich in und um diese Zellen concentrische Schichten ab, die sich nach und nach verhärten und die einzelnen Zellen mit einander verbinden. Ein Holz wird daher um so viel härter, je älter es ist. Der Körper, welcher dieses veranlaßt, ist Payen's incrustirende Substanz oder Lignin. Die genaueren Kenntnisse dieser Substanz fehlen noch gänzlich, Payen selbst führte an, sie sei noch nicht rein dargestellt, sondern sei ein Gemenge von vier verschiedenen Körpern, denen er vom Worte Lignin abgeleitete Namen gab, ohne ihr Studium zu vollenden. Es ist aber wohl wahrscheinlich und wird von den Meisten angenommen, daß die incrustirende Substanz nur eine andere Modification der Cellulose ist.

Die Reindarstellung der Cellulose ist außerordentlich schwierig, da sie fast allen lösenden Mitteln widersteht und nur gewonnen werden kann, indem man ihr die sie begleitenden fremdartigen Körper entzieht. Dieses gelingt aber selten vollkommen, es erforderte daher lange Zeit, ehe man sich über ihre chemische Constitution einigte, die doch, sobald man mit reiner Substanz zu thun hat, sich leicht durch die Elementaranalyse ermitteln läßt. In einzelnen Kunstproducten haben wir eine fast reine Cellulose, so z. B. im schwedischen Filtrirpapier, welches beim Verbrennen nur Spuren einer aus Kieselerde bestehenden Asche hinterläßt, im gebleichten Leinen u. s. w. Will man sie aber aus Holz darstellen, so verfährt man am besten auf die Weise, daß man es zuerst mittelst einer Korkfeile fein raspelt und es dann abwechselnd mit siedendem Aether, Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien und schließlich noch mit vielem Wasser behandelt. Nach dem Trocknen bei 100 bis 115° bleibt dann eine weiße Masse zurück, die als nahezu reine Cellulose zu betrachten ist. Sie läßt sich leichter aus dem Mark mancher Holzarten erhalten, man zerreibt z. B. Hollundermark möglichst fein mit scharfen Instrumenten, um den Zusammenhang der einzelnen Zellen zu zerstören, und kocht es dann wie oben abwechselnd mit Alkalien, Säuren, Wasser, Alkohol und Aether.

Die reine Cellulose ist farblos, geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Sie hat ein spec. Gew. von 1,5. Durch Einwirkung concentrirter Säuren, z. B. Salpeter- und Schwefelsäure, wird sie in andere Verbindungen übergeführt. Die letztere verwandelt sie zuerst in Gummi oder Dextrin und dieses kann in Zucker umgebildet werden. Um dieses zu erreichen, bringt man 100 Th. Cellulose, in Form von Leinen oder Filtrirpapier nach und nach in 140 Th. concentrirteste Schwefelsäure, mit der Vorsicht, daß die Mischung sich nicht erhitzt und färbt. Sobald man eine Wärmeentwicklung beobachtet, stellt man das Gefäß in kaltes Wasser oder Schnee und fährt erst mit der Hinzufügung fort, sobald die Masse erkaltet ist. Anfangs wird die Cellulose durchscheinend, sie quillt dann auf und wird allmälig, namentlich beim Umrühren, von der Schwefelsäure völlig gelöst. Die stark saure Flüssigkeit wird dann mit vielem Wasser vermischt und mit Kreide neutralisirt. Die Cellulose ist in diesem Stadium in Dextrin verwandelt. Um aus diesem Zucker zu erhalten, braucht man nur längere Zeit unter Zusatz von wenig Schwefelsäure zu kochen, endlich ist das Dextrin völlig verschwunden und in Zucker übergegangen. Die Schwefelsäure kann darauf wieder mit Kreide weggenommen werden.

Wir sehen hier bei der Cellulose ganz dasselbe Verhalten wie bei der Stärke, denn von dieser ist es längst bekannt, daß sie durch Einwirkung von Schwefelsäure zuerst in Dextrin und darauf in Traubenzucker verwandelt wird. Manche haben daraus geschlossen, daß die Cellulose zuerst in Stärke übergehe und dann erst die übrigen Zersetzungen erleide. Dieses wurde noch bestätigt, als Mitscherlich fand, daß die so erhaltene Dextrinlösung in einem gewissen Stadium mit Jod eine blaue Färbung, die für die Stärke so charakteristisch ist, gäbe. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist aber nicht nachzuweisen, es ist daher besser, mit Liebig anzunehmen, daß die blaue Färbung durch eine andere Substanz, welche ebenso wie die Stärke durch Flächenattraction Jod auf sich niederschlage, bedingt werde.

Um die blaue Färbung zu beobachten, thut man nach Schleiden am besten, reine Baumwolle mit Wasser anzufeuchten, sie auszupressen und sie dann auf einem flachen Teller mit einer erkalteten Mischung von 3 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser zu übergießen. Nach ungefähr einer halben Minute kann man wäßrige Jodlösung hinzufügen und wird dann eine ähnliche Färbung, wie die der Jodstärke, sehen.

Diese Verwandlungen durch concentrirte Säure sind nicht auffallend, wenn wir die chemische Zusammensetzung der Cellulose betrachten. Sie ist nämlich nach den neueren Untersuchungen isomer mit der Stärke, enthält also dieselbe Anzahl Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wie diese. Man kann sie durch die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ bezeichnen, hieraus berechnen sich dann folgende Zahlen:

	Atomgewicht.	In 100 Th.
12 Aeq. Kohlenstoff	72	44,44
10 „ Wasserstoff	10	6,17
10 „ Sauerstoff	80	49,39
1 „ Cellulose	162	100,00

Concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von dieser mit Schwefelsäure verändern das Aussehen der Cellulose nicht, wenn diese ungefähr fünf Minuten darin bleibt und dann mit Wasser gewaschen wird. Ihre Eigenschaften sind aber verändert. Nach dem Trocknen verbrennt sie nicht mehr ruhig wie früher, sondern sie zersetzt sich bei Berührung mit einem Funken plötzlich

unter Verpuffung — kurz, sie ist in Xyloidin oder Schießbaumwolle verwandelt. Analysirt man sie dann, so findet man, daß ihre Zusammensetzung wesentlich verändert ist, sie hat eine bedeutende Quantität Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen. Das Resultat der Analyse führt zu der empirischen Formel $C_{12}H_7N_3O_{22}$. Man kann sich dann die Atome auf verschiedene Weise gruppirt denken. Entweder sind durch die Behandlung mit Salpetersäure 3 At. Wasser ausgeschieden und durch 3 At. wasserfreie Salpetersäure ersetzt worden. Dieses würde durch die Formel $C_{12}H_7O_7 . 3NO_5$ bezeichnet werden. Wahrscheinlicher ist aber, daß 3 At. Wasserstoff durch 3 At. des Radicals NO_4 ersetzt sind, ohne daß der Sauerstoff eine Veränderung erfahren hatte. Man würde dann die Formel der Schießbaumwolle auf folgende Weise schreiben $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_{10}$.

Die Cellulose wird beim Kochen mit Salzsäure zuerst roth, später braun und zuletzt schwarz gefärbt. Wenn man sie dann mit Wasser wäscht und trocknet, so verbrennt sie mit Flamme, woraus also hervorgeht, daß weder eine ähnliche Verwandlung wie durch Salpetersäure, noch eine vollständige Verkohlung eingetreten ist. Eine weitere Zersetzung findet beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Statt, es bildet sich dabei schweflige, Essig-, Ameisen- und andere Säuren, während eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt, deren Gewicht ungefähr 43 Proc. von der angewendeten Substanz ausmacht. Beim Schmelzen mit Kalihydrat oder beim Kochen mit einer sehr concentrirten Lösung desselben entsteht Essigsäure, Oxalsäure, Propionsäure und Kohlensäure, die in Verbindung mit dem Alkali treten, während Wasserstoffgas und Methylalkohol entweichen. Unterbricht man den Proceß, ehe die Zersetzung vollständig ist, löst in Wasser und neutralisirt mit einer Säure, so wird eine Cellulose abgeschieden, die durch Jod blau gefärbt wird.

Aus der Zusammensetzung der Cellulose ergiebt sich, daß die Elemente des Wasserstoffs und Sauerstoffs darin in solchen Quantitäten enthalten sind, daß sie bei ihrer Vereinigung Wasser bilden, daß also auf jedes Atom Wasserstoff ein Atom Sauerstoff kommt. Dieses wurde zuerst von Gay-Lussac und Thenard beobachtet und später von Proust und Anderen bestätigt. Die Cellulose hat dieses gemein mit vielen anderen Körpern, z. B. der Stärke, dem Inulin, den verschiedenen Zuckerarten u. s. w. Darauf wurde eine eigene Theorie gegründet, welche alle diese Körper als Verbindungen von Kohle mit Wasser bezeichnete und sie Kohlenhydrate nannte. Dieses mag ganz zweckmäßig sein, um den Werth eines Brennstoffs zu beurtheilen, da dieser ja durch seinen Gehalt an Kohlenstoff bedingt ist. Aber eine richtige Theorie ist dies keinenfalls, da die Elemente in diesen Körpern jedenfalls auf eine ganz andere Weise mit einander verbunden sind. Diese Theorie ist auch jetzt von fast allen Chemikern aufgegeben und hat nur noch historisches Interesse.

Die Analysen des Holzes ergeben stets einen bedeutend höheren Gehalt an Kohlenstoff, als die reine Cellulose; selbst die, welche durch die oben angeführte Behandlung aus Holz abgeschieden ist, zeigt dasselbe Verhalten. Die Cellulose, welche unserer Analyse entspricht, ist von Payen aus den nicht befruchteten Eierchen der Mandeln und Aprikosen, den Fasern der Baumwolle und dem Mark des Hollunders dargestellt. Aus den ersteren Analysen stellte man die Formeln $C_{36}H_{22}O_{22}$ und $C_{36}H_{24}O_{24}$ auf. Erst nach Payen's Untersuchungen wurde die Cellulose mit der Stärke für isomer erklärt. Der größere Gehalt an Kohlenstoff rührt wahrscheinlich daher, daß im Holze Substanzen enthalten sind, deren Zusammensetzung man noch nicht kennt und deren Entfernung sehr schwierig ist.

Schödler und Petersen stellten eine Reihe von Analysen von lufttrocknem Holz und einer Holzfaser, die sie als reine Cellulose betrachteten, an; ihre Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor:

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Reine Holzfaser	52,65	5,25	42,10
Quercus robur (S. 159)	49,43	6,07	44,50
Fraxinus excelsior	49,36	6,075	44,57
Acer campestris	49,80	6,31	43,89
Fagus sylvatica	48,53	6,30	45,17
Betula alba	48,60	6,375	45,02
Ulmus campestris	50,19	6,425	43,39
Populus nigra	49,70	6,31	43,99
Tilia europaea	49,41	6,86	43,73
Salix fragilis	48,44	6,36	44,80
Pinus abies	49,95	6,41	43,65
Pinus picea	49,59	6,38	44,02
Pinus sylvestris	49,94	6,25	43,31
Pinus larix	50,11	6,31	43,58

In diesen Bestimmungen ist auf den Gehalt an Asche, der stets wenigstens 1 Proc., bisweilen aber weit mehr beträgt, keine Rücksicht genommen; bei genauen Analysen, die den Zweck haben, das Holz mit der Zusammensetzung der reinen Cellulose zu vergleichen, sollte die Aschenmenge abgezogen und dann erst die übrigen Bestandtheile berechnet werden. Chevandier analysirte Holzarten, trocknete sie bei 140°, um alle hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, und brachte die Aschenmenge in Rechnung. Er fand außer dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff, dieser gehört aber nicht zur Zusammensetzung der Cellulose, sondern rührt von den Substanzen her, welche im Saft jeder Pflanze enthalten sind. Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt; die letzte Columne giebt die Anzahl der Analysen, aus denen die Durchschnittszahlen der vorigen vier Columnen berechnet wurden.

Elementarzusammensetzung verschiedener Sorten von Stammholz, nach Abzug der Asche.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Anzahl der Analysen.
Buche	49,89	6,07	43,11	0,93	7
Eiche	50,64	6,03	42,05	1,28	5
Birke	50,61	6,23	42,04	1,12	4
Espe	50,31	6,32	42,39	0,98	3
Weide	51,75	6,19	41,08	0,98	2

Elementarzusammensetzung verschiedener Sorten von Zweighölzern, nach Abzug der Asche.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Anzahl der Analysen.
Buche....	50,08	6,23	41,61	1,08	8
Eiche	50,89	6,16	41,94	1,01	4
Birke	51,93	6,31	40,69	1,07	3
Espe	51,02	6,28	41,65	1,05	2
Weide ...	54,03	6,56	37,93	1,48	2

Die Zusammensetzung verschiedener Holzarten scheint demnach im Wesentlichen gleich zu sein; wo sich Verschiedenheiten zeigen, sind diese wohl durch einen größeren oder geringeren Aschengehalt zu erklären. Die Vertheilung der unorganischen Bestandtheile ist in verschiedenen Pflanzen sehr ungleich, selbst in einzelnen Theilen derselben Pflanze findet sich eine größere Aschenmenge als in anderen, und zwar ist der Aschengehalt der Rinde immer größer als der der inneren Theile. Dieses ergiebt sich aus Beobachtungen Violette's, der einen dreißig Jahre alten völlig gesunden Kirschbaum sorgfältig, ohne die Wurzeln zu verletzen, ausgraben ließ und dann an den verschiedenen Stellen, die in unserer Zeichnung (Fig. 839) mit *abcdefg* bezeichnet sind, gleich starke Proben ganz quer durch die Masse des Holzes herausschnitt und von dieser Holzsubstanz und Rinde jede für sich, nachdem sie sorgfältig getrocknet

Fig. 839.



waren, untersuchte. Die Resultate der Analysen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung des Holzes von verschiedenen Stellen desselben Baumes.

		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.
Blätter		45,015	6,971	40,910	7,118
Obere Spitze des Zweiges	Rinde	52,496	7,312	36,737	3,454
	Holz	48,359	6,605	44,730	0,304
Mittlerer Theil des Zweiges	Rinde	48,855	6,342	41,121	3,682
	Holz	49,902	6,607	43,356	0,134
Unterer Theil des Zweiges	Rinde	46,871	5,570	44,656	2,903
	Holz	48,003	6,472	45,170	0,354
Stamm	Rinde	46,267	5,930	44,755	2,657
	Holz	48,925	6,460	44,319	0,296
Oberer Theil der Wurzel	Rinde	49,085	6,024	48,761	1,129
	Holz	49,324	6,286	44,108	0,231
Mittlerer Theil der Wurzel	Rinde	50,367	6,069	41,920	1,643
	Holz	47,390	6,259	46,126	0,223
Unterer Theil der Wurzel		45,063	5,036	43,503	5,007

Saftbestandtheile des Holzes. Wie bereits bemerkt, enthält der Saft neben Wasser (S. 157) gewisse organische und unorganische Stoffe, etwa 4 Proc. im völlig trocknen Holze.

a) Die organischen Stoffe des Saftes sind in jeder Pflanze verschieden; nur findet man in den Nadelhölzern vorwaltend harzige, in den Laubhölzern Extractivstoffe. Die organischen Saftbestandtheile, welche Antheil an der Verbrennung nehmen, werden bei längerer Berührung mit Wasser extrahirt, in Folge dessen das Flöß- oder Triftholz an Wärmeeffect verliert. Nach Heintz kann sich in solchem Holze der Kohlenstoffgehalt um 3 Proc. vermindern, der Sauerstoffgehalt um ebenso viel zunehmen, der Aschengehalt durch Eindringen von Thon, Sand ꝛc. in die Poren sich um $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. erhöhen, während das specifische Gewicht sich vermindert. Nach Werneck leidet 1 Cubikfuß Holz beim Flößen 1 Pfd. Verlust. Am Unterharz angestellte Versuche ergaben, daß Flößholz bei $3^1/_2$-wöchentlicher Berührung mit Wasser 6,25 Proc. an Volum und 9,23 Proc. an Brennkraft verlor. Nach Werneck's neuesten Versuchen (Wagner's Jahresber. 1864, 718) kann geflößtes Holz in Folge eines eingetretenen Verwesungsprocesses mehr Kohlenstoff enthalten, als ungeflößtes, dagegen hat sich das specifische Gewicht des ersteren vermindert, z. B. bei Fichtenholz von 0,446 auf 0,409. In Folge dessen brennt geflößtes Holz schneller weg, beeinträchtigt in Folge größeren Luftgehalts die Bildung brennbarer Gase und vermindert somit die Flammbarkeit. Hiermit stimmt das Ergebniß der Praxis, daß 100 Vol. ungeflößtes Holz gleichen Effect geben mit 112,3 Vol. geflößtem, überein.

Die organischen Saftbestandtheile haben unter Anderm noch Einfluß auf die Anziehung von Feuchtigkeit, auf die Flammbarkeit und die Zersetzung des Holzes. Die harzigen Nadelhölzer geben längere Flamme, als die Extractivstoff enthaltenden Laubhölzer und es sind besonders die sich verändernden Saftbestandtheile, namentlich die stickstoffhaltigen, von denen die Zersetzung (Verwesung, Vermoderung) ausgeht und auf die Holzfaser übertragen wird. Je nachdem dabei

Feuchtigkeit und Luft zusammen wirken oder nur letztere allein, findet die Zersetzung mehr oder weniger rasch Statt. In ersterem Falle bildet sich nach Saussure und Liebig unter dem Einflusse der Luft Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich zu Wasser und das Gewicht des Holzes nimmt in stärkerem Verhältnisse ab, als dem abgegebenen Kohlenstoff entspricht, in Folge dessen sich bei fortschreitender Verwesung der Gehalt an letzterem stetig relativ anreichert. Bei diesem Zersetzungsproceß, dessen erstes Stadium man wohl mit Stockigwerden des Holzes bezeichnet, gehen allmälig die Fasern in eine erdige, zerreibliche Masse (Humus) über, welche seltener und aus noch nicht völlig aufgeklärten Ursachen weiß erscheint und im Dunkeln leuchtet, als eine anfangs grau- oder rothbraune Farbe hat und bei fortschreitender Zersetzung immer dunkler wird. Findet diese Zersetzung an wenig luftigen Orten nur unter dem Einfluß der Feuchtigkeit, welche nicht entweichen kann, Statt, so äußert sie sich in der Entstehung von sogenanntem Trockenmoder (Dingler's Journ. 3, 442, 449; 4, 479), zu welchem sich noch ein anderes Zerstörungsmittel, der Holzschwamm, hinzugesellt, welcher ein stickstoffhaltiger Körper ist, wahrscheinlich auf Kosten der stickstoffhaltigen Saftbestandtheile vegetirt und mit unglaublicher Schnelligkeit gesundes Holz ansteckt. Die Anwesenheit starker Basen, z. B. von Kalk, begünstigt die Entstehung des Trockenmoders (Dingler's Journ. 68, 408). In trockner Luft und unter Wasser hält sich das Holz lange Zeit. Solches zersetztes Holz verliert an Flammbarkeit und Brennkraft (Dingler's Journ. 169, 118; Polyt. Centralbl. 1863, 1390).

Zur Conservirung des Holzes (Bd. I. S. 1430) entfernt man entweder das Wasser durch Trocknen und überzieht dasselbe mit Firniß, Theer rc. oder man schließt entweder den Zutritt der Luft möglichst ab (Aufbewahren von Holz unter Wasser, Bewässern von Grubenholz, Bestreichen des trocknen Holzes mit Theer, Umkleiden mit Cement rc.) oder man zersetzt die Saftbestandtheile durch metallische Salze (antiseptische Mittel) oder am besten zieht man die Saftbestandtheile aus und ersetzt sie durch antiseptische Mittel, als Quecksilberchlorid, Chlorzink, Kupfervitriol, kreosothaltige Flüssigkeiten, Holzessig, Theeröle rc.

De la Boucherie ließ von der lebenden Pflanze antiseptische Flüssigkeiten auffaugen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg; Payne pumpte die Luft aus, ließ in die offenen Poren zunächst eine Flüssigkeit (z. B. Alaun, Eisenvitriol) eindringen, dann eine andere (z. B. Soda), welche auf erstere zersetzend einwirkte und einen festen Körper abschied; wieder Andere lassen die antiseptische Flüssigkeit unter natürlichem Druck in aufrechtgestellte und mit einem Trichter versehene Holzstücke eindringen; die rationellste von Breant angegebene und z. B. auf hannoverschen Eisenbahnen angewendete Methode besteht darin, die Hölzer in einem luftdichten Kessel mittelst Wasserdampfs auszulaugen, den Kessel luftleer zu machen und dann die antiseptische Flüssigkeit, gewöhnlich Chlorzink, eintreten zu lassen. (Ueber Holzservation siehe Andere zu Dingler's Journ. 1843, 1853.) Als Mittel gegen den Holz- oder Hausschwamm (Xylophagus lacrimans)*) sind empfohlen das Bestreichen des Holzes mit Sublimat, Eisenvitriol oder am besten Schwefelsäure (Erdmann's Journ. 1834, 3, 189), das Einbetten in schwefelkieshaltige Braunkohlen, Abhalten der Feuchtigkeit und Zutritt von Luft, erstere dadurch, daß man z. B. das trockne Fundament mit einer Mischung von Harz, Theer und Sand (4 : 1 : 8) übergießt rc. nach dem Verfahren von Jung (Mitth. d. Hannov. Gewerbever. 1860, 114); nach Leube durch Anwendung von hydraulischem Kalk (Dingler's Journ. 119, 79) u. a. m. (siehe Karmarsch's mechan. Technologie 1, 649).

b) Die unorganischen Bestandtheile des Saftes (Asche) **). Das Holz hinterläßt beim Verbrennen stets mehr oder weniger Asche, welche aus verschiedenen unorganischen Substanzen besteht, die dem Boden durch die Wurzeln entzogen sind und die zur Ernährung der Pflanze gedient haben. Sie bestehen aus Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul, in einigen Pflanzen ist auch Kupferoxyd und Zinkoxyd gefunden. Diese Basen sind vereinigt mit Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Chlor (in einzelnen Jod). Im lebenden Organismus finden sich organische Säuren und Alkalien; wie die unorganischen Bestandtheile darin verbunden sind, darüber wissen wir noch sehr wenig. Früher nahm man allgemein an, daß der Kohlensäuregehalt der Asche durch Zerstörung organischer Säuren gebildet sei, erst in neuerer Zeit hat Schleiden mit Hülfe des Mikroskops die Anwesenheit des kohlensauren Kalks in manchen Pflanzen entdeckt.

Die Quantität der Asche ist in den verschiedenen Holzarten sehr abweichend, selbst in den verschiedenen Theilen ein und derselben Pflanze ist in dem einen viel, in dem anderen wenig unorganische Substanz enthalten, wie aus den Analysen Violette's hervorgeht.

Nach Saussure gab der Eichenbaum folgende Mengen Asche:

1000 Th. geschälter junger Zweige lieferten 4 Th. Asche,
1000 „ ihrer Rinde „ 60 „ „
1000 „ eines Eichenstamms von 56 Fuß Diameter lieferten 2 Th. Asche,
1000 „ seiner Rinde lieferten 60 Th. Asche.

Berthier, Karsten und Chevandier haben ebenfalls solche Bestimmungen ausgeführt, ihre Resultate giebt folgende Tabelle:

---

*) H. Fritzsche, Vollständ. Abhandl. über den Hausschwamm, in Mitth. d. sächs. Ingen.-Ver. 1866, Heft 4. Dresden, Türk.

**) Wolff, Mittlere Zusammensetzung der Asche aller land- und forstwirthschaftlich wichtigen Stoffe. Stuttg. 1865.

Asche in 100 Th. Holz.

	Berthier.	Karsten. Junges Holz.	Karsten. Altes Holz.	Chevandier. Stammholz.	Chevandier. Holz d. Aeste.	Chevandier. Reisholz.
Rothtanne, Pinus picea	0,83	0,15	0,15	—	—	—
Birke	1,00	0,25	0,30	0,57	1,00	0,48
Kiefer, Pinus sylvestris	1,24	0,12	0,15	—	—	—
Eiche	2,50	0,15	0,11	1,94	1,49	1,32
Linde	5,00	0,40	—	—	—	—
Weißtanne, Pinus abies	—	0,23	0,25	—	—	—
Buche	—	0,32	0,35	0,73	1,54	0,72
Eller	—	0,35	0,40	—	—	—
Rothbuche	—	0,38	0,40	—	—	—
Espe	—	—	—	1,49	2,38	—
Weide	—	—	—	2,94	3,66	—

Es schwankt hiernach der Aschengehalt zwischen 0,2 bis 5 Proc. und beträgt durchschnittlich 1 Proc. Die Zusammensetzung einer großen Anzahl von Aschen ist von Berthier (Dingler's Journ. 22, 150) wie folgt angegeben:

		Lindenholz.	Birkenholz.	Erlenholz.	Tannenholz.	Fichtenholz.
In Wasser löslich	Kohlensäure	2,96	2,72	—	7,76	2,89
	Schwefelsäure	0,81	0,37	1,24	0,80	1,67
	Salzsäure	0,19	0,03	0,06	0,08	0,92
	Kieselsäure	0,17	0,16	—	0,26	0,18
	Kali }	0,55	12,72	—	16,80	4,41
	Natron }			—		3,53
	Zusammen	10,68	16,00	18,80	25,70	13,60
In Wasser unlöslich	Kohlensäure	35,75	26,04	25,17	17,17	32,77
	Phosphorsäure	2,51	3,61	6,25	3,14	0,91
	Kieselsäure	1,80	4,62	4,06	5,97	4,19
	Kalk	46,53	43,85	40,76	29,72	38,51
	Magnesia	1,97	2,52	2,03	3,28	9,56
	Eisenoxyd	0,09	0,42	2,92	10,53	0,09
	Manganoxyd	0,54	2,94	—	4,48	0,36
	Zusammen	89,19	84,00	81,91	74,29	86 39

Nach Hartwig (Ann. d. Chem. u. Pharm. 46, 97) enthielt die Asche von

	Buchenholz.	Buchenrinde.	Tannenholz.	Tannenrinde.	Tannennadeln.
Kohlens. Kali	11,72 }		11,30 }		
„ Natron	12,37 }	3,02	7,42 }	2,95	29,09
Schwefels. Kali	3,49 }				
Kohlens. Kalk	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41
Magnesia	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89
Phosphors. Kalk	3,32	2,71	4,43	5,03	
Phosphors. Magnesia	2,92	0,66	2,90	4,18	38,36
Phosphors. Eisenoxyd	0,76	0,46	1,04	1,04	
Phosphors. Thonerde	1,51	0,84	1,75	2,42	
Phosphors. Manganoxydul	1,59	—	—	—	—
Phosphors. Kieselsäure	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36

Bödinger (Ann. d. Chem. u. Pharm. 50, 407) erhielt folgende Resultate:

	Fagus sylvatica.	Pinus sylvestris. Kranker Baum.	Pinus sylvestris. Abgest. Baum.	Larix europaea.
Kali	15,80	2,79	0,93	15,24
Natron	2,76	15,99	14,59	7,27
Kalk	60,35	30,36	33,99	25,85
Magnesia	11,28	19,76	20,00	24,50
Manganoxydul	—	18,17	7,61	13,51
Phosphors. Eisenoxyd ($2 Fe_2O_3 . 3 PO_5$)	1,84	5,10	2,28	6,18
Eisenoxyd	—	—	7,73	—
Phosphorsaurer Kalk ($3 CaO . PO_5$)	3,99	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	2,30	3,31	5,05	2,91
Chlornatrium	0,21	1,48	2,52	0,92
Kieselsäure	1,46	3,04	5,27	3,60
Asche in dem bei 100° getrockneten Holze		0,143	0,190	0,322

Henneberg (Graham-Otto's Chem.) fand in Aschen von Buchenholz, welches auf Kalkstein, Gips und Sandstein gewachsen war:

	Kalk.	Gips.	Sandstein.
Kohlensaures Kali	6,7	14,6	4,7
„ Natron	11,0		3,2
Schwefelsaures Kali	4,4	3,4	23,3
Chlornatrium	0,7	Spur	5,0
Lösliche Salze	22,8	18,0	36,2

	Kalk.	Gips.	Sandstein.
Kohlensauren Kalk	27,4	30,9	25,1
Magnesia	17,7	12,2	12,6
Phosphorsaure Salze	15,6	9,7	10,9
Kieselsäure	16,9	28,7	12,4
Unlösliche Bestandtheile	77,6	81,5	61,0

Mittlere Zusammensetzung des Holzes. Diese läßt sich wie folgt angeben:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Wasser.
Trocken und aschenfrei	50	6	44	—	—
„ „ aschenhaltig ...	49,5	6	43,5	1	—
Lufttrocken und aschenhaltig.	39,6	4,8	34,8	0,8	20

Nimmt man an, der Sauerstoff sei im aschen- und wasserfreien Holze mit dem Wasserstoff zu (chemisch gebundenem) Wasser vereinigt, so ist dessen Zusammensetzung = 50 Kohlenstoff, 0,5 Wasserstoff und 49,5 chemisch gebundenes Wasser, so daß man im Allgemeinen sagen kann, trocknes aschenfreies Holz besteht zur Hälfte aus Kohlenstoff und zur anderen Hälfte aus Wasserstoff und Sauerstoff nahezu in dem Verhältniß, wie sie Wasser bilden. Die Summe der brennbaren Theile beträgt 50,5 Proc.

Wärmeeffect des Holzes. Bei der nahezu gleichen Zusammensetzung der Holzfaser und den geringen Unterschieden im Aschengehalte weichen die absoluten Wärmeeffecte der verschiedenen Hölzer im lufttrocknen Zustande nur wenig von einander ab, wie folgende Uebersicht ergiebt:

Holzarten.	Wärmeeffect C = 1. Absoluter.	Specifischer.	Pyrometr.	1 Gew.-Th. Holz reducirt Blei.	Wärmeeinheiten.	Spec. Gew.
Lufttrocknes Holz mit 20 Proc. Wasser ..	0,36	—	1575° C.	—	3600	—
Halbgedarrtes Holz mit 10 Proc. Wasser	0,41	—	1675	—	4100	—
Gedarrtes Holz	0,47	—	1750	—	4700	—
Weißbuche, lufttrocken	—	0,28	—	12,5	3100	0,770
Steineiche, „	—	0,26	—	14,05	2400 bis 3000	0,708
Esche, „	—	0,24	—	14,50	3000 bis 3500	0,670
Ahorn, „	—	0,23	—	14,16	3600	0,645
Rothbuche, „	—	0,24	—	14,00	3300 bis 3600	0,591
Kiefer, „	—	0,20	—	13,27	—	0,550
Weide, „	—	0,19	—	13,10	—	0,487
Fichte, „	—	0,19	—	13,88	2800 bis 3700	0,472
Linde, „	—	0,18	—	14,48	3400 bis 4000	0,439
Schwarzpappel, „	—	0,14	—	13,04	3400 bis 3700	0,387
Birke, „	—	0,23	—	14,08	—	0,627
Tanne, „	—	0,19	—	13,86	—	0,481

Diesen theoretischen Wärmeeffecten gegenüber fand Brix (S. 148) die wirklichen nach Verdampfungsversuchen wie folgt:

Holzarten.	Wasser. Proc.	Aschengehalt des ungetrockneten Holzes. Proc.	Aschengehalt des trocknen Holzes. Proc.	1 Klafter = 108 Cubikf. wiegt Pfd.	1 Pfd. Brennstoff verwandelt Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 88 bis 92° R. ungetrocknet.	getrocknet.
Altes Kiefernholz	16,1	1,92	2,29	2650	4,13	5,11
Junges „	19,3	1,73	2,15	2500	3,62	4,77
Ellernholz	14,7	0,95	1,11	2335	3,84	4,67
Birkenholz	12,3	1,00	1,14	2780	3,72	4,39
Eichenholz	18,7	1,13	1,39	3125	3,54	4,60
Rothbuchenholz, altes ..	22,2	1,43	1,84	3100	3,39	4,63
„ junges	14,3	1,39	1,62	3100	3,49	4,25
Weißbuchenholz	12,5	2,17	2,48	3100	3,62	4,28

1 Klafter Holz rechnet man = $4\frac{1}{2}$ Tonnen Steinkohlen = $13\frac{1}{2}$ Tonnen Braunkohlen.

Werth der verschiedenen Holzarten als Brennmaterialien*). Das Holz hat vor den meisten mineralischen Brennstoffen den Vorzug einer gleichmäßigen Zusammensetzung bei geringem und gutartigem Aschengehalt, dagegen aber den Nachtheil eines geringeren Gehalts an brennbaren Bestandtheilen und schwankenden Mengen hygroskopischen Wassers, welches zur Erlangung größerer Heizeffecte durch Trocknen oder Darren entfernt werden muß.

Man kauft das Holz meistens nach dem Volum (Klafter, Malter, Stecken ꝛc.), und könnte man dabei die specifischen Gewichte zum Anhalten nehmen, wenn nicht die leeren Räume zu berücksichtigen wären, welche beim Ausfüllen des gesetzlich vorgeschriebenen Volums mit Holzstücken meist von gleicher Länge, aber verschiedener Dicke und Gestalt entstehen und deren Größe sehr variirt nach den Dimensionen, dem Schwinden beim Trocknen, der Holzart, der Fertigkeit des Holzmalterers

*) Ueber den Werth der Hölzer: Petersen u. Schödler in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 8, 321; Winkler, ibid. 17, 65; Robinet im polyt. Centralbl. 1851, S. 1430; Hartig, Brennwerth verschiedener Holz- und Torfarten, Braunschweig 1855.

u. dgl. m. Bei dicken und kurzen Scheiten geht in denselben Raum mehr Holz als bei dünnen und langen. Der wirkliche Holzgehalt (Derbgehalt) beträgt nach Marcus Bull vom eingeschlagenen Holze nur 56 Proc., nach Karmarsch $^2/_3$. Man kann rechnen, daß 100 Cubikf. aufgeklaftertes Holz 70 Scheitholz, 60 Knüppelholz, 50 Stockholz und 25 Reisig enthalten. Auf österreichischen Salinen nimmt man 1 Klftr. = 100 Cubikf. Buchenholz zu 78,15 Cubikf. à 37,69 Pfd. und 1 Klftr. Fichtenspaltholz zu 77,41 Cubikf. solider Holzmasse à 26,41 Pfd. an. 1 Malter Oberharzer Fichtenröstеholz von 80 Cubikf. Rauminhalt hat 50 Cubikf. derbe Holzmasse à 28 Pfd. (lufttrocken 26 Pfd.), Laubscheitholz 48 Cubikf. Derbgehalt à 45,24 Pfd.

Das Gewicht eines gewissen Volums Holz hängt nach den Untersuchungen von Chevandier, außer von obigen Einflüssen, hauptsächlich von dem Theile des Baumes ab, welchem dasselbe entnommen ist. Während bei Laubholz Alter, Lage und Boden keinen Einfluß in dieser Beziehung ausüben, ist dies bei Nadelholz der Fall, wie nachstehende Uebersicht von Chevandier ergiebt. Es wiegt danach 1 Stère (ein Würfel von 1 Meter Seite) von

Fichte, Stammholz	256	Kilogr.
„ Knüppel	283	„
„ Aeste	281	„
Tanne, Stammholz	277	„
„ Knüppel	312	„
„ Aeste	287	„
Eiche, Stammholz	380	„
„ Knüppel	317	„
„ Aeste	277	„
Rothbuche, Stammholz	380	„
„ Knüppel	314	„
„ Aeste	304	„
Weißbuche, Stammholz	370	„
„ Knüppel	313	„
„ Aeste	298	„
Birke, Stammholz	338	„
„ Knüppel	318	„
„ Aeste	269	„

Bei der Anwendung der verschiedenen Holzsorten zur Feuerung 2c. hat man verschiedene Umstände zu berücksichtigen, nämlich die Quantität der zu erzeugenden Wärme, die Entfernung, in der sie wirken soll, und die Länge der Zeit, während welcher die Hitze ununterbrochen erhalten werden soll.

Beim Verbrennen der leichten Hölzer hat man eine rasche, aber kurz andauernde Wirkung, da ihre Porosität die rasche Entwicklung der brennbaren Gase, in welche ein Theil der Holzsubstanz beim Erhitzen verwandelt wird, befördert; außerdem erleichtert die lose Textur solcher Hölzer den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu der glühenden Kohle, wodurch diese rasch verbrannt wird. Das Korkholz macht hiervon eine auffallende Ausnahme; obgleich es das leichteste Holz ist, hinterläßt es doch verhältnißmäßig eine große Menge Kohle, die nur schwer und nur im heftigen Luftzuge verbrennbar ist. Feste und schwere Hölzer werden nicht leicht von der Wärme durchdrungen; eine Folge davon ist, daß die inneren Theile bei der Verbrennung eine trockne Destillation erleiden, deren Producte, zum größten Theil brennbare Gase, langsam an der Oberfläche entwickelt werden. Nachdem diese ausgetrieben sind, bleibt eine Kohle zurück, die, wenn man sie auslöschen wollte, ein funfzehn- bis zwanzigfach so hohes Gewicht wie die von einer gleichen Menge leichten Holzes haben würde. Die Kohle fester Hölzer verbrennt weit langsamer als die der leichten Holzarten, weil die Luft verhältnißmäßig weit weniger mit ihr in Berührung kommt und so die Verbrennung nicht beschleunigen kann. Hieraus geht hervor, daß die Wirkung leichter Hölzer namentlich durch die Bildung einer langen Flamme bedingt werde und daß die daraus gewonnene Holzkohle nur geringen Werth hat. Harte, schwere Hölzer zeigen gerade das Gegentheil, sie verbrennen mit wenig Flamme, ihre Kohle hat aber um so mehr Werth, so daß die Verschiedenheit im Effecte da, wo es darauf ankommt, eine lange andauerde Hitze zu haben, stets zu Gunsten des schweren Holzes ausfallen wird.

Das Wärmestrahlungsvermögen der glühenden Kohle ist weit beträchtlicher als das der Flamme, oder mit anderen Worten, die Wärmemenge, welche eine glühende Kohle abgiebt, ist größer als die durch eine Flamme zu erlangende Hitze. Da die dichten Hölzer bei der Verbrennung mehr Kohle liefern als gleiche Gewichtstheile leichtes Holz, so folgt daraus, daß die ersteren auch eine größere Quantität Wärme erzeugen als das letztere. Obgleich die leichten Hölzer wenig geeignet sind, einen Nutzeffect hervorzubringen, wo die Wärmestrahlung eine bedeutende Rolle spielt, so verwendet man sie doch mit Vortheil da, wo es darauf ankommt, Gegenstände in einiger Entfernung vom Feuerraume oder große Flächen gleichmäßig zu erhitzen. Deshalb zieht man diese in den Glasfabriken, Porzellanmanufacturen und Töpfereien vor; kann man sie sich zu diesen Zwecken nicht verschaffen und ist man gezwungen, schwere Hölzer zu brennen, so befördert man deren Verbrennung, indem man sie fein spaltet und der Luft auf diese Weise Gelegenheit giebt, mit möglichst vielen Stellen der glühenden Kohlen in Berührung zu kommen. Dagegen zieht man die schweren Hölzer immer vor, sobald man die Wärme local wirken lassen will, z. B. beim Erwärmen des Wassers in Dampfkesseln. Hier berührt die Wärme nur eine geringe Fläche, der Rest der langen Flamme würde unbenutzt in den Schornstein entweichen; es ist daher von großer Wichtigkeit, daß die Wärme am selben Platze zur Wirkung gelangt, wo sie erzeugt wird. Zum Brennen in Stubenöfen und namentlich in Kaminen, wo die Strahlung die Erwärmung des Raumes bedingt, ist das schwere Holz vorzuziehen, schon deshalb, weil es langsamer verbrennt und daher nicht eine so häufige Erneuerung bedarf.

Holz in Scheitform leistet weniger als in Kugelform. Setzt man die Heizkraft des lufttrocknen Scheitholzes = 100, so ergab sich dieselbe nach Lindner für Freisinger Stichtorf = 83,3, für Kugeln aus demselben Torf 175, für Kugeln aus lufttrocknem Holz 175 und für Eichhorn'schen Kugeltorf 233.

II. Holzkohle*). — Geschichtliches. Nach den Beschreibungen von Theophrast (300 Jahre nach

---

*) v. Berg, Anleitung zum Verkohlen des Holzes,

Christus) und Plinius haben die Griechen und Römer die in Meilern dargestellten Holzkohlen bereits gekannt und sich derselben bei Gewinnung der Metalle bedient. Vor der Köhlerei in Meilern scheint die Grubenköhlerei schon ausgeführt zu sein und beide, also aus grauer Vorzeit stammend, hat man allerdings mit Modificationen, aber ohne sehr wesentliche Veränderungen heutigen Tags noch in Anwendung.

Zweck der Verkohlung und Verkohlungsmethoden. Wie bereits bemerkt, enthält trocknes Holz nur 50,5 Proc. brennbare Bestandtheile und im Uebrigen Sauerstoff und Wasserstoff nahezu in dem Verhältniß, wie sie Wasser bilden. Dadurch, daß dieses sogenannte chemisch gebundene Wasser in reichlicher Menge bei der Verbrennung als Dampf auftritt und durch hygroskopisches Wasser in nur lufttrocknem Zustande noch vermehrt wird, giebt das Holz nur einen verhältnißmäßig geringen Wärmeeffect, weil der Wasserdampf etwa vier Mal so viel Wärme absorbirt, um gleiche Temperatur hervorzubringen, als die übrigen Verbrennungsproducte. Dadurch nun, daß man bei der trocknen Destillation des Holzes das mechanisch und chemisch gebundene Wasser austreibt, wobei allerdings stets Kohlenstoffverlust durch Theer- und Gasbildung stattfindet (S. 143), erhält man im Rückstande Kohle, welche beim Verbrennen einen höheren pyrometrischen Wärmeeffect giebt (S. 153), und es pflegt deshalb in den meisten Fällen der Hauptzweck der Verkohlung die Darstellung von Kohle zu sein, seltener die Gewinnung von Nebenproducten (S. 143), wie Theer, Holzessig etc.; doch findet man zuweilen den ersteren Zweck als den hauptsächlichsten mit letzterem combinirt.

Darmstadt 1860; Karsten's Metallurgie 3, 34; Violette in Dingler's polyt. Journ. 123, 117; Beschoren im Bergwerksfreund 1840, 3, 1; Pettenkofer in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 71, 385 und Dingler's Journ. 145, 21; Ebelmen im Bergwerksfreund 7, 209; 10, 161.

Ist die Darstellung der Holzkohle Hauptzweck, so nimmt man die Verkohlung im Freien (Waldköhlerei) unter einer beweglichen Decke vor (Gruben- und Meilerverkohlung) und läßt die erforderliche Hitze von dem verkohlenden Holze bei Luftzutritt selbst hervorbringen. Die flüchtigen Verkohlungsproducte gehen meist unbenutzt fort, werden aber zuweilen theilweise aufgefangen. Sollen letztere in reichlicherer Menge gewonnen werden, so wählt man die Köhlerei in geschlossenen Räumen (Ofenköhlerei) und führt die erforderliche Hitze durch besonderes Brennmaterial von außen zu. Zur Erzeugung einer Holzkohle von bestimmter Qualität zur Pulverfabrikation wendet man wohl Oefen mit überhitztem Wasserdampf — zur Erzielung einer constanten niedrigeren Temperatur — an. Nach den später ausführlicher mitzutheilenden Untersuchungen von Violette bleibt das Holz bei 200° C. noch nahezu unverändert, bei Temperaturen von 220° bräunt sich das Holz und bei 270 bis 350° C. findet bereits eine stärkere Zersetzung Statt, es entstehen die sogenannten Rothkohlen, über 400° hinaus unter Zunahme der flüchtigen Producte die Schwarz- oder Holzkohlen. Da die Rothkohlen in ihrem Wirkungsgrade den Schwarzkohlen nahe kommen und aus derselben Menge Holz in doppelter Quantität ausgebracht werden, so würde ihre Darstellung in großem Maßstabe sich sehr lohnen, wenn es nicht so schwierig wäre, dieselben von gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten.

Einfluß der Temperatur. Die Ausbeute, sowie die Qualität der Kohle hängt wesentlich von der Leitung der Destillation ab. In allen Fällen entweicht zuerst das mechanisch gebundene, hygroskopische Wasser, dann folgt Essigsäure, Theer und bei starker Hitze Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxydgas, deren Quantität von der Temperatur der in Zersetzung begriffenen Substanz abhängt.

Wird Holz einer langsam steigenden Temperatur

Ausbeute an Holzkohlen bei rascher und langsamer Destillation.

Art des Holzes.	Bei rascher Erhitzung. Karsten.	Bei langsamer Erhitzung. Karsten.	Bei langsamer Erhitzung. Stolze.	Bei langsamer Erhitzung. Winkler.
Junges Eichenholz	16,54	25,60	26,1	22,8
Altes Eichenholz	15,91	25,71		
Junges Rothbuchenholz	14,87	25,87	24,6	17,8
Altes Rothbuchenholz	14,15	26,15		
Junges Weißbuchenholz	13,12	25,22	23,8	
Altes Weißbuchenholz	13,65	26,45		
Junges Erlenholz	14,45	25,65		
Altes Erlenholz	15,30	25,65		
Junges Birkenholz	13,05	25,05	24,4	17,6
Pappelholz	—	—	23,8	17,7
Altes Birkenholz	12,20	24,70	24,4	17,6
100jähriges Birkenholz, gut erhalten	12,15	25,10		
Junges Fichtenholz, Pinus picea *D.*	14,25	25,25	23,4	20,6
Altes Fichtenholz	14,05	25,00		
Junges Tannenholz, Pinus abies *D.*	16,22	27,72	21,5	20,1
Altes Tannenholz	15,35	24,75		
Junges Kiefernholz, Pinus sylvestris	15,52	26,07	23,7	
Altes Kiefernholz	13,75	25,95		
Lindenholz	13,30	24,60	22,8	16,2
Eschenholz	—	—	21,1	19,4
Weidenholz	—	—	22,2	15,0
Roggenstroh	13,40	24,60		
Farrnkraut	17,00	27,95		

ausgesetzt, so entweicht das hygroskopisch und chemisch gebundene Wasser unterhalb der Temperatur, bei welcher eine lebhaftere Zersetzung des Holzes eintritt und das Wasser kann keinen zersetzenden Einfluß mehr auf den Rückstand ausüben, in Folge dessen eine größere Ausbeute an Kohle erfolgt. Wird das Holz rasch auf eine hohe Temperatur gebracht und darin erhalten, so wirken die noch nicht entfernten Wasserdämpfe, sowie Kohlensäure auf den bereits glühenden Kohlenstoff, erstere geben damit Kohlenoxydgas und Wasserstoff, letzterer Kohlenoxydgas und das Ausbringen an fester Kohle nimmt um so mehr ab, je rascher und höher die Temperatur steigt, weil sich damit die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den flüchtigen Elementen steigert.

Der Einfluß des raschen und langsamen Erhitzens geht am besten aus vorstehender Tabelle von Karsten (S. 181 u. 182) hervor, woraus ersichtlich ist, daß bei rascher Verkohlung nur ungefähr halb so viel Kohle, als bei langsam geleiteter Operation erhalten wird.

Zu ähnlichen Resultaten kamen Beschoren und Pettenkofer, nach welchem letzteren bei gewöhnlicher niedriger Temperatur Holz ein zur Beleuchtung unzureichendes kohlenstoffarmes Gas liefert, während bei höherer Temperatur ein dem Steinkohlenleuchtgas ähnliches Product erfolgt, indem der in letzterem Falle bei der Verkohlung verloren gehende Kohlenstoff ins Leuchtgas übergeht.

Die genauesten Studien über die Darstellung der Holzkohlen, sowie über der Einfluß verschiedener Temperaturen, sind in neuerer Zeit von Violette gemacht, dessen Angaben so vieles Interesse bieten, daß wir sie hier ausführlicher wiedergeben. Seine Arbeit umfaßt die Untersuchung folgender vier Reihen von Holzkohlen:

1) Kohlen von einer Holzart — dem Faulbaum, Rhamnus Frangula — bei den von 150 bis über 1500° steigenden Temperaturen.

2) Kohlen von einer Holzart — dem Faulbaum — bei steigenden Temperaturen in gänzlich geschlossenen Gefäßen.

3) Kohlen von verschiedenen Holzarten, wie sie bei der gewöhnlichen Pulverfabrikation in Frankreich erhalten werden.

4) Kohlen von 72 verschiedenen Holzarten, bei der constanten Temperatur von 300° bereitet.

Nr.	100 Th. Faulbaumholz verloren beim Trocknen bei 150°.	Temperatur der Verkohlung des Holzes.	Menge der aus 100 Th. des bei 150° getrockneten Holzes entwickelten flüchtigen Substanz.	Gewicht der dabei gewonnenen Kohle.	Bemerkungen.
1	15,00	160	2	98,00	Alle Kohlen von Nr. 1 bis 10 sind nicht ausgebrannt (Brände).
2	17,17	170	5,45	94,55	
3	14,04	180	11,41	88,59	
4	14,36	190	18,01	81,99	
5	17,28	200	22,90	77,10	
6	15,40	210	26,86	73,14	
7	15,80	220	32,50	67,50	
8	12,73	230	44,63	55,37	
9	15,58	240	49,21	50,79	
10	13,16	250	51,33	49,67	
11	14,76	260	58,77	40,23	
12	12,91	270	62,86	37,14	
13	14,94	280 1)	63,84	36,16	1) Sehr rothbraune Kohle, die zerreiblich zu werden beginnt; hier fängt die Reihe der rohrhaften Kohlen an.
14	14,43	290	65,91	34,09	
15	13,69	300	66,39	33,61	
16	12,54	310	67,13	32,87	
17	12,52	320	67,77	32,23	
18	14,48	330	68,23	31,77	
19	14,38	340 2)	68,47	31,53	2) Diese und die folgenden Kohlen sind sehr schwarz.
20	16,37	350	70,34	29,66	
21	12,98	432 a)	81,13	18,87	a) Schmelzen des Antimons.
22	13,90	1023	81,25	18,75	" " Silbers.
23	13,90	1100	81,60	18,40	" " Kupfers.
24	13,84	1250	82,06	17,94	" " Goldes.
25	14,60	1300	82,54	17,46	" " Stahls.
26	14,60	1500	82,69	17,31	" " Eisens.
27	14,60	Schmelzen des Platins.	85,00	15,00	" " Platins.

Zur Bereitung der Kohlen derselben Holzart wurde das Faulbaumholz in cylindrische Stücke von 6 Centimeter Länge und 1 C.-M. Dicke geschnitten, so daß kleine cylindrische Bunde daraus gelildet werden konnten, welche aus 20 Pflöcken bestanden, wovon einer 130 bis 140 Grm. wog; diese Pflöckchen wurden möglichst von einem Stamm oder von mehreren Stäben von gleichem Alter und gleicher Dicke abgeschnitten. Sie wurden sämmtlich bei 150° in einem Dampfstrom in dieser Temperatur getrocknet, worin sie zwei Stunden lang verblieben; in der dritten Stunde verloren sie nichts mehr an Gewicht und konnten daher schon vorher, als von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit betrachtet werden.

Zur Verkohlung diente ein Apparat, den wir weiter unten beschreiben werden. Er besteht im Wesentlichen aus einem Schlangenrohr, in dem der Dampf bis auf den erforderlichen Grad erwärmt wird, von dort geht er in einen Cylinder, welcher das zu verkohlende Holz aufnimmt. Zur Bestimmung der Temperatur ist ein

Quecksilberthermometer im Cylinder angebracht, zur Bestimmung der Temperaturen über 350° dienen Metalllegirungen, die durch ihr Schmelzen annähernd den Wärmegrad anzeigen. Die Temperatur kann in diesem Apparate durch regelmäßiges Speisen des unter dem Schlangenrohre befindlichen Rostes und Regulirung des den Wasserdampf zuführenden Hahnes stundenlang bis auf 1 oder 2° constant erhalten werden.

Nach dem Trocknen bei 150° wurden die Holzbündel in den Apparat gebracht und darin, eines nach dem anderen, drei Stunden lang einem Strom überhitzten Dampfes ausgesetzt, bei Temperaturen, welche von 10 zu 10° von 150 bis 350° stiegen. Der Grad der Verkohlung oder die Menge der aus dem Holze entwickelten flüchtigen Stoffe ist der Temperatur des Dampfes proportional. Nach drei Stunden blieb das Gewicht des Holzes constant, wenn keine Steigerung der Temperatur mehr stattfand; diese Zeit genügte daher zur vollkommenen Verkohlung jeder Probe, wie sie der Temperatur des angewendeten Dampfes entspricht.

Für bedeutend höhere Temperaturen war der Apparat nicht ausreichend. Das Holz wurde deshalb in Tiegel gebracht und diese nach einander bis zu den Schmelzpunkten des Antimons, Kupfers, Silbers, Golds, Stahls, Eisens und Platins erhitzt.

Die Resultate sind in vorstehender Tabelle (S. 183 u. 184) zusammengestellt.

Die bei 280° erzeugte Kohle beginnt zerreiblich zu sein, sie ist sehr braunroth und leicht entzündlich. Unter 280° ist sie fest, unausgebrannt und nähert sich dem Holze. Bei sehr hoher Temperatur, zwischen 1000 und 1500° und darüber ist die Kohle sehr schwarz, dicht, compact, sehr fest und schwer entzündbar; bei der Temperatur des schmelzenden Platins ist sie sehr schwer zu zerbrechen und erzeugt, wenn man sie auf einen Stein fallen läßt, einen Klang wie von fallendem Metall, verbrennt schwer, nur in der unmittelbaren Berührung mit der Flamme, indem sie sich langsam verzehrt, verlischt aber sofort, wenn man sie aus dem Feuer nimmt.

Hinsichtlich der raschen oder langsamen Verkohlung kam Violette zu ähnlichen Resultaten wie Karsten, indem 100 Th. Holz, welche im Verlauf von sechs Stunden auf 432° erhitzt wurden, 18,87 Th. Kohle lieferten, während 100 Th. desselben Holzes, die in ein schon auf 432° erhitztes Verkohlungsgefäß gebracht wurden, nur eine Ausbeute von 8,96 Th. Kohle gaben.

Die Zusammensetzung der Kohlen muß, wenn man den Ertrag berücksichtigt, eine sehr verschiedene sein. Die Analyse zeigte im Gehalt an Kohlenstoff Differenzen zwischen 47 und 96,5 Proc. Selbst bei der Temperatur des schmelzenden Platins gelang es nicht, allen Wasserstoff und Sauerstoff zu entfernen. Diese können nicht als Feuchtigkeit darin enthalten gewesen sein, da die Proben unmittelbar noch heiß in luftdicht verschlossene Gläser gebracht wurden.

Die Analysen der oben beschriebenen Kohlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ueber die mittlere Zusammensetzung der bei steigenden Temperaturen bereiteten Kohlen desselben Holzes.

Nummer.	Temperatur der Verkohlung.	Gefundene Elementarbestandtheile in 100 Th. Kohle.				Bemerkungen.
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff und Verlust.	Asche.	
1	150°	47,5105	6,1200	46,290	0,080	Den allgemeinen Namen Kohle gebe ich dem durch Erhitzen des Holzes auf irgend eine Temperatur erhaltenen Producte.
2	160	47,6055	6,0645	46,271	0,085	
3	170	47,775	6,195	45,9535	0,098	
4	180	48,936	5,840	45,123	0,117	
5	190	50,6145	5,115	44,0625	0,2215	
6	200	51,817	3,9945	43,976	0,2265	Alle diese Kohlen sind unvollkommene; entweder noch Holz oder unausgebrannte.
7	210	53,3735	4,903	41,538	0,200	
8	220	54,570	4,1505	41,3935	0,217	
9	230	57,1465	5,508	37,047	0,3145	
10	240	61,307	5,507	32,7055	0,515	
11	250	65,5875	4,810	28,967	0,632	
12	260	67,8905	5,038	26,4935	0,5595	
13	270	70,4535	4,6415	24,192	0,8555	Sehr rothbraune Kohle, welche anfängt pulverisirbar zu sein; vorzüglich geeignet für Jagdpulver.
14	280	72,6395	4,705	22,0975	0,568	
15	290	72,494	4,981	21,929	0,610	
16	300	73,236	4,254	21,962	0,569	
17	310	73,633	3,8295	21,8125	0,744	Abnehmende Reihe rothbrauner Kohlen, ins Schwarze übergehend.
18	320	73,5735	4,8305	21,086	0,5185	
19	330	73,5515	4,626	21,333	0,4765	
20	340	75,202	4,4065	19,962	0,4775	
21	350	76,644	4,136	18,4415	0,613	Sehr schwarze Kohle, sowie auch die folgenden; zu Militairpulver geeignet.
22	432 a)	81,6435	1,961	15,2455	1,1625	a) Schmelzen des Antimons.
23	1023	81,9745	2,2975	14,1485	1,5975	„ „ Silbers.
24	1110	83,2925	1,702	13,7935	1,2245	„ „ Kupfers.
25	1250	88,1385	1,415	9,2595	1,199	„ „ Goldes. — Schwarze und sehr harte Kohlen.
26	1300	90,811	1,5835	6,4895	1,1515	„ „ Stahls.
27	1500	94,566	0,7395	3,8405	0,664	„ „ Eisens.
28	über 1500	96,517	0,6215	0,936	1,9455	„ „ Platins.

Uebersicht über die Verkohlung des Faulbaumholzes in vollkommen verschlossenen Gefäßen bei zunehmenden Temperaturen und Zusammensetzung der dabei erhaltenen Kohle.

Nr.	Temperatur der Verkohlung.	Menge des bei 150° getrockneten und zur Verkohlung angewendeten Holzes.	Gewicht nach der Verkohlung.			In 100 Th. Kohle gefundene Elementarbestandtheile.				Bemerkungen.
			der Kohle.	der Flüssigkeiten.	der Gase.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust.	Asche.	
1	160°	100 Th. 100 "	97,4 98,0	1,6 1,0	1,0 1,0	49,0175	5,3045	45,5325	0,154	Das Holz wurde braun und die Röhre sehr leicht braun gefärbt.
2	180	100 Th. 100 "	93,0 93,2	2,0 1,8	5,0 5,0	56,5235	6,1880	37,0940	0,198	Rothbraune, zerreibliche, auf Papier schreibende Kohle, die Röhre mit einer Menge rothbrauner Theertröpfchen überzogen.
3	200	100 Th. 100 "	87,7 87,4	2,3 2,6	1,0 1,0	61,0420	5,2470	33,4270	0,294	Auf Papier schreibende Kohle, mit dem gewöhnlichen Gefüge der Kohle, die Röhre durch Theerabsatz sehr stark gefärbt.
4	220	100 Th. 100 "	84,3 86,4	2,7 1,6	1,3 1,2	66,4185	4,9830	28,0150	0,5885	Schwarze Kohle von gewöhnlichem Aussehen, auf Papier schreibend.
5	240	100 Th. 100 "	83,0 82,5	2,0 2,5	1,5 1,5	67,1340	5,1675	25,9230	1,7705	Desgleichen.
6	260	100 Th. 100 "	82,5 82,8	2,5 2,2	1,5 1,5	67,6215	5,0995	25,2580	2,0315	Schwarze Kohle, von Kügelchen geschmolzenen Theers bedeckt, nur schwach auf Papier schreibend.
7	280	100 Th. 100 "	83,8 82,7	1,2 2,3	1,5 1,5	64,6010	5,4245	26,7680	3,2005	Schwarze, sehr harte Kohle, die das Papier ritzt ohne darauf zu schreiben; aussehend wie eine Substanz, die zu schmelzen anfängt.
8	300	100 Th. 100 "	78,6 78,3	3,4 3,7	1,8 1,8	67,5760	4,5655	27,3270	0,5835	Schwarze, geschmolzene, der Röhre stark anhängende Substanz voller Höhlen, ohne Spur eines holzigen Gefüges.
9	320	100 Th. 100 "	78,7 78,7	1,3 1,3	2,0 2,0	65,6185	4,7600	25,5425	4,0720	Schwarze, glänzende, ganz geschmolzene, in sich eingesunkene Substanz; voller Höhlen, gefritteter Steinkohle ganz ähnlich.
10	340	100 Th. 100 "	79,1 78,5	0,9 1,5	2,0 2,0	77,0705	4,7065	14,0415	3,8375	Der geschmolz. fetten Steinkohle ähnliche Substanz; sie füllt die Röhre aus und hängt derselben stark an.

Die **zweite Reihe** der Versuche umfaßt die Verkohlung des Holzes in gänzlich geschlossenen Räumen, wobei also weder Gase noch Destillationsproducte entweichen konnten, die daher einen außerordentlich großen Druck auf die Substanz ausübten. Sie sind um so interessanter, da sie vielleicht einigen Aufschluß über die Bildung der Steinkohle geben können, und die dabei erhaltenen Producte kommen in ihrem Aeußern auch wirklich der Steinkohle nahe. Die Ausführung der Versuche war sehr schwierig. Sie geschah auf die Weise, daß genau gewogene Mengen des bei 150° getrockneten Holzes in Glasröhren, die davon fast ganz erfüllt waren, eingeschmolzen und dann im überhitzen Dampfe drei Stunden lang auf constanter Temperatur

erhalten wurden. Ein großer Theil der Röhren wurde durch den starken Druck zertrümmert. Bei Oeffnen entwichen die Gase mit solcher Heftigkeit, daß eine Explosion wie die eines Pistolenschusses stattfand, wobei die Röhren und Kohle zu Pulver zerfielen. Um die Producte sammeln und bestimmen zu können, hielt Violette das eine Ende der Röhre in die Flamme einer Spirituslampe, bis des Glas anfing zu erweichen. Die Gase bahnten sich dann allmälig einen Ausweg, während die Destillationsproducte als Flüssigkeit zurückblieben. Zuerst wurde die verschlossene Röhre gewogen, darauf nach der Entfernung der Gase zum zweiten Mal. Sie wurde dann anhaltend auf 150° erwärmt, um alle flüchtigen Substanzen zu vertreiben, endlich das Gewicht der zurückbleibenden Kohle bestimmt und diese analysirt, um ihre Zusammensetzung zu erforschen. Die sämmtlichen Zahlen finden sich in der vorstehenden Tabelle (S. 187 u. 188) vereinigt.

Die dritte Reihe der Versuche, Kohlen von mehreren Holzarten und ihre Fabrikation betreffend, ergeben das Resultat, daß die Kohlen, welche man namentlich in der Pulverfabrikation anwendet, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr von einander abweichen, je nach der Art der Verkohlung, indem das Product nie gleichförmig ist. Im Innern des Apparats erlangt man Kohlen mit 85 Proc., an den Seiten solche von 70 Proc. Kohlenstoff.

Die vierte Reihe umfaßt 72 verschiedene Holzarten; sie wurden wie früher in kleine Bündel gebracht, die möglichst gleichviel Aeste enthielten; diese wurden nach und nach in demselben Apparate 2 Stunden lang in Wasserdampf von 150° getrocknet und dann 3 Stunden lang durch Behandlung im Dampfstrome von 300° verkohlt.

Die verschiedenen, bei derselben Temperatur verkohlten Hölzer liefern nicht dieselbe Menge Kohle; Ebenholz z. B. giebt 54 Proc. und Roßkastanie 30 Proc. Kohle. Gewisse Hölzer, denselben Temperaturen ausgesetzt, treten weit schwieriger wie andere ihre flüchtigen Producte ab; so liefert der Kork 62 Proc. Rückstand, der aber keine Kohle ist, er ist hart, elastisch und wenig von der ursprünglich angewendeten Substanz verschieden, erscheint durch die Wärme von 300° nur versengt zu sein. Es waren 350° erforderlich, um den Kork in eine stark rothe, zerreibliche Kohle zu verwandeln.

Die Ausbeute an Kohle geht aus folgender Tabelle hervor:

Verkohlung verschiedener Holzarten bei 300°.

Nr.	Verkohlung bei 300°. Holzart bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohle.	Nr.	Verkohlung bei 300°. Holzart bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohle.
1	Korkholz	62,80	37	Johannisbeerstrauch	35,66
2	Ebenholz	54,30	38	Mispelstrauch	35,57
3	Atlasholz	52,00	39	Kirschbaum	35,53
4	Weide, gefault	52,17	40	Zitterpappel	34,87
5	Holz aus Herculanum	49,69	41	Blasenstrauch	34,85
6	Weizenstroh	46,99	42	Epheu	34,75
7	Eiche	46,09	43	Weißdorn	34,70
8	Eibenbaum	46,06	44	Platane	34,69
9	Mahagoni	44,89	45	Apfelbaum	34,69
10	Buchstabenholz	44,25	46	Ulme	34,59
11	Eisenholz	43,75	47	Hagebuche	34,44
12	Wachholder	43,07	48	Erle	34,40
13	Guajac	41,86	49	Berberitzenstrauch	34,28
14	Meerkiefer	41,48	50	Stechginster	34,24
15	Pappel (Blätter)	40,95	51	Birke	34,17
16	Pappel (Wurzeln)	40,90	52	Pflaumenbaum	34,06
17	Föhre	40,75	53	Adamsfeigenbaum	33,76
18	Schwamm (Weiden-)	40,64	54	Ahorn	33,75
19	Buchs	40,44	55	Weide	33,74
20	Elsebeerbaum	40,35	56	Faulbaum	33,61
21	Vogelkirschbaum	40,31	57	Acacie, falsche	33,42
22	Palmbaum	39,49	58	Hartriegel, rother	33,36
23	Thuja, canadische	39,44	59	Ginster	33,33
24	Hanfstengel	39,22	60	Esche	33,28
25	Waldrebe	38,83	61	Quittenbaum, wilder	33,28
26	Binse	38,46	62	Haselstaude	32,79
27	Cocosbaumholz	37,93	63	Vogelkirschbaum	32,70
28	Baumwolle, cardirte	37,41	64	Stechpalme	32,21
29	Hollunderstrauch	37,31	65	Hartriegel	32,05
30	Firnißbaum	37,27	66	Schneeballen	32,03
31	Rosenstock, wilder	37,21	67	Birnbaum	31,88
32	Geißblatt	36,96	68	Linde	31,85
33	Spindelbaum	36,60	69	Flieder, spanischer	31,84
34	Weinstock	36,53	70	Bignonie	31,33
35	Kastanienbaum	36,06	71	Pappel (Stamm)	31,12
36	Bohnenbaum	36,01	72	Roßkastanienbaum	30,86

Aus den sämmtlichen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Das bei verschiedenen Temperaturen verkohlte Holz erzeugt eine um so geringere Menge von Kohle, je höher die Temperatur dabei gestiegen ist. Die Ausbeute beträgt bei ein und demselben Holze bei 250° bis 50 Proc., bei 300° bis 33 Proc.; bei 400° bis 20 Proc.; bei 1500° bis 15 Proc.

2) Das Holz, einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, erzeugt eine Menge von Kohle, die der Dauer der Verkohlung proportional ist. Bei langsamem Verkohlen ist die Ausbeute doppelt so groß, als beim raschen Arbeiten.

3) Der Kohlenstoffgehalt der Kohle ist proportional der Temperatur der Verkohlung; bei 250° enthält sie 65 Proc., bei 300° bis 73 Proc., bei 400° bis 80 Proc., von da bis zu 1500° ungefähr 96 Proc.

4) Das in vollkommen verschlossenen Gefäßen verkohlte Holz läßt keinen großen Theil des Kohlenstoffs austreten. Der Kohlenstoff wird fast gänzlich in festem Zustande in der Kohle zurückgehalten; daher ist auch die Ausbeute der letzteren bei weitem beträchtlicher. Zwischen 150 bis 350° beträgt sie ungefähr 80 Proc., also nahezu drei Mal so viel, als man gewöhnlich ererhält.

5) In vollkommen verschlossenen Gefäßen entsteht bei 180° rothe Kohle, welche den Uebergang von Holz zur Kohle bildet, und giebt einen Ertrag von 90 Proc., während man selbst bei Anwendung von überhitztem Dampf davon nur 40, im Cylinder nur ungefähr 15 Proc. erhält.

6) Bei 300 bis 400° erleidet das Holz in verschlossenen Gefäßen eine vollständige Schmelzung. Es hat dann nach dem Erkalten alle organische Textur verloren und stellt eine schwarze, glänzende Masse dar, die einer erhitzten Pechkohle ähnlich ist.

7) Die in Cylindern oder eisernen Töpfen dargestellten Kohlen haben keine gleichförmige Zusammensetzung. Ihr Kohlenstoffgehalt variirt zwischen 70 und 84°. Dagegen kann man bei Anwendung von überhitzten Dämpfen Kohlen von beliebiger Zusammensetzung erhalten, je nach der Temperatur, welche man anwendet.

Verkohlungsmethoden. Im Nachstehenden soll von der Verkohlung unter beweglichen Decken (Haufen- und Meilerverkohlung) und der Ofenverkohlung bei Anwendung von besonderem Brennmaterial oder überhitztem Wasserdampf zum Heizen die Rede sein. Man verwendet zum Verkohlen am besten weder zu junges, noch zu altes Holz, welches im Winter gefällt, einige Monat abgeborkt an der Luft getrocknet, weder gestockt noch gefault, noch wurmstichig ist und nicht längere Zeit in Wasser gelegen hat. Bei zu feuchtem Holze geht die Verkohlung sehr langsam, bei zu trocknem zu rasch mit vermehrtem Abbrand.

I. Waldköhlerei oder Verkohlung unter beweglicher Decke ohne Gewinnung von Nebenproducten. Diese Methode ist dadurch charakterisirt, daß kunstgerecht zu parabolischen Haufen (stehenden Meilern) oder oblongen Haufen (liegenden Meilern, Gruben) aufgezainte Holzklüfte, Knüppel, Stuken ꝛc. zum Reguliren des Luftzutritts mit einer beweglichen Decke versehen werden, welche beim Schwinden des Holzes während der Verkohlung nachsinkt. Diese Verkohlung im Freien ist meist nicht an feste Stellen gebunden, sondern sie folgt dem Abtriebe und den Abgabepunkten des Holzes, wodurch an Transportkosten gespart wird, da die Kohlen im Vergleich zum Holze nur etwa ¼ davon wiegen. Die passendsten Jahreszeiten zur Köhlerei sind im Allgemeinen Sommer und Herbst (Mai bis October), das Ausbringen ist in denselben höher und die Verkohlungskosten verringern sich. Die älteste Methode, die Grubenverkohlung, stammt aus Zeiten, wo man Holz im Ueberfluß hatte, während man dieselbe nur noch selten für das geringe Knüppel-, Ast- und Reisigholz anwendet. Die Meilerverkohlung theilt man in diejenige mit liegenden und stehenden Meilern. In letzteren verkohlt man gespaltene Scheit- und Stockhölzer, Knüppel und Aeste, die man über einander legt, in ersteren hauptsächlich runde Hölzer, welche vertical oder fast vertical an und über einander gestellt werden. Letztere Methode ist die herrschendste geworden, weil das nach ersterer hauptsächlich zu verwendende gute Scheitholz, damit es möglichst dicht liegt, bei wachsendem Bedarf als Nutzholz höher verwerthet werden kann, wie als Kohlholz, außerdem bei der paraboloidischen oder halbkugelförmigen Gestalt der compacten stehenden Meiler diese bei der kleinsten Oberfläche den verhältnißmäßig größten Inhalt besitzen und eine sicherere Leitung des Feuers vom Mittelpunkte nach der Peripherie zulassen. Die liegenden Meiler, bei denen das Feuer der Länge des Haufens nach geleitet werden muß, findet man ausnahmsweise noch in holzreichen Gegenden. Den Uebergang zwischen beiden Meilerarten bilden in einigen Gegenden halb liegende und halb stehende Meiler, indem in der Mitte derselben das Holz horizontal liegt, sonst mehr oder weniger vertical steht oder umgekehrt. Während bei Herstellung der stehenden Meiler verschiedene kleinere Modificationen vorkommen, so haben sich doch besonders zwei Verkohlungsmethoden, die deutsche und die italienische herausgebildet*). Letztere hat wesentliche Nachtheile gegen erstere und soll diese deshalb nur im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.

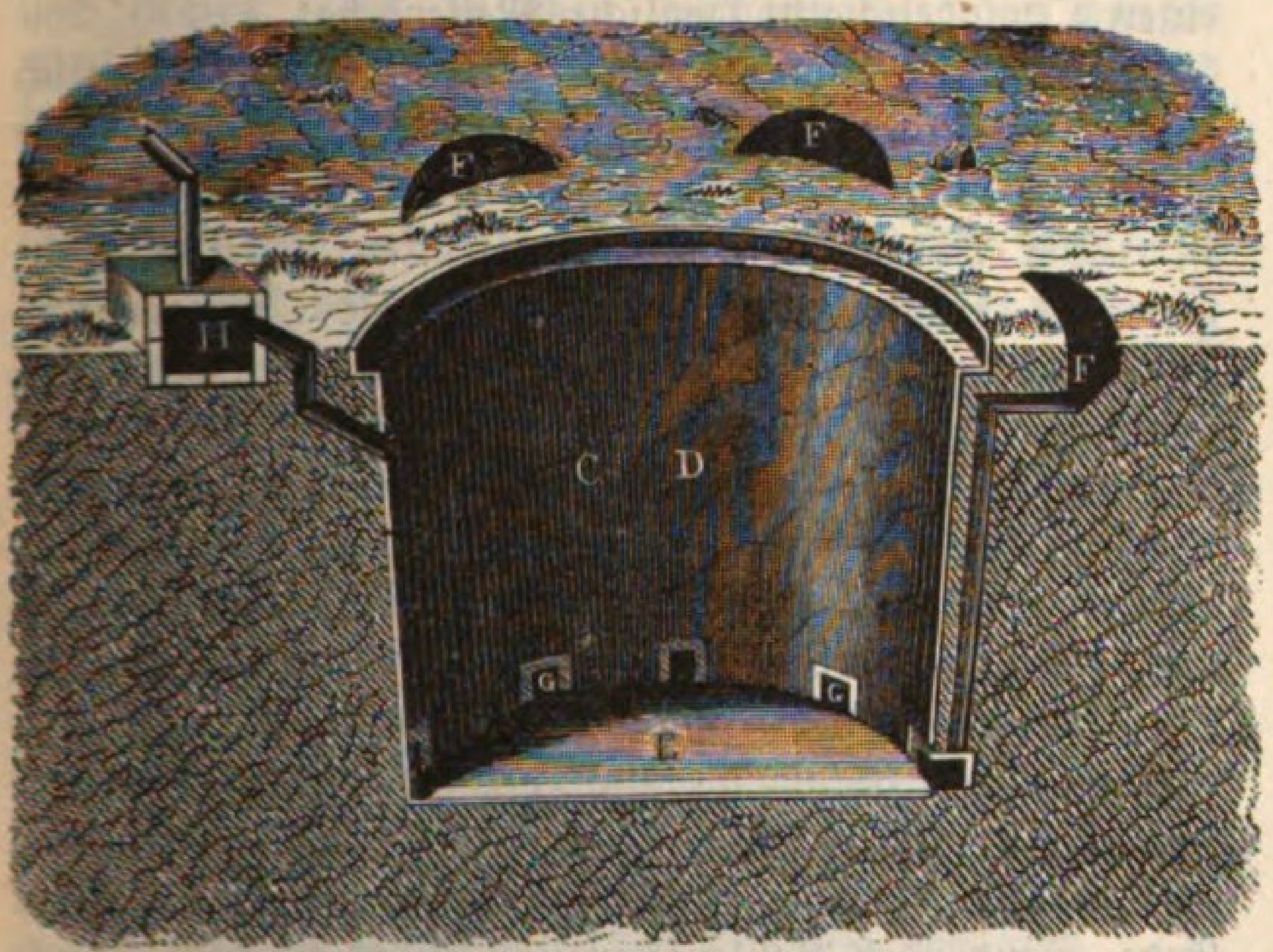
A. Grubenköhlerei. In eine etwa 4 Fuß tiefe und oben 6 bis 7 Fuß breite Grube, welche sich nach unten kugelförmig verjüngt, wirft man einige Bündel Reisigholz, zündet sie an, wirft, sobald die Flamme rein wird, Holz nach, läßt dieses ebenfalls unter Zusammenstoßen so weit brennen, bis es nur wenig Rauch giebt, füllt auf diese Weise die Grube an, giebt eine Rasendecke und erstickt das Feuer noch durch Aufwerfen von Erde. Je nachdem der Boden mehr oder weniger Zug hat, ist die Verkohlung nach 24 bis 36 Stunden beendigt. Man erhält bei großem

*) v. Berg, Verkohlung des Holzes, S. 164; daselbst auch Literatur über Holzverkohlung; Dietrich, Die italienische Köhlerei, Graz 1847.

Holzverbrauch nur leichte ungleichmäßig gegaarte Kohlen, da man die Regierung des Feuers nicht in der Gewalt hat. Es kann jedoch diese Verkohlungsmethode Vortheil gewähren, wenn man mit geringen Kosten Theer gewinnen oder aus geringem Astholz auf die einfachste und wohlfeilste Weise Kohlen, z. B. für Kleinschmiede, darstellen will. Eine vollkommnere Methode, als die oben beschriebene, ist in China üblich, wobei man den Luftzutritt besser in der Gewalt hat (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1842, S. 288).

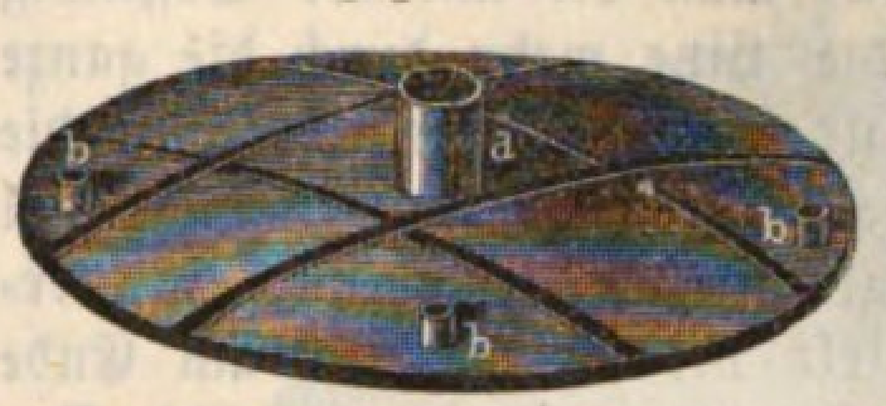
Baillet's Verkohlungsapparat, der von De la Chabeaussière verbessert wurde, besteht aus einem cylinderförmigen, durch einen eisernen Deckel verschlossenen Raum, der mit Oeffnungen versehen ist, um der Luft hinreichenden Zutritt zu verschaffen und um die Zersetzungsproducte fortzuführen. Der Ofen wird entweder in der Erde oder oberhalb des Bodens construirt. Im ersteren Falle gräbt man eine Vertiefung von hinreichender Größe aus und läßt die zur Verbrennung erforderliche Luft durch seitwärts angebrachte Oeffnungen im Boden des vertieften Ofens eintreten. Will man den Apparat über dem Erdboden errichten, so baut man die Wände aus Erde und Rasen auf und durchbohrt diese in der Basis, um Luft zuleiten zu können. Fig. 840 stellt einen Durchschnitt eines solchen Ofens dar: C nach der Seite des Schornsteins, D nach den Luftcanälen. Der Boden E besteht aus festgestampftem feuerfesten

Fig. 840.



Thon oder Steinen. Die Oeffnungen G der Luftlöcher werden aus Ziegeln gebildet, die Canäle F sind thönerne Röhren. H ist ein steinerner Kasten zum Fortleiten des Rauches. Die Einfassung des Ofens besteht aus Mauerwerk, auf dem der Deckel ruht. Der Ofen hat oben zweckmäßig einen Durchmesser von 10 Fuß bei einer Tiefe von 9 Fuß. Der Deckel wird etwas größer als die obere Oeffnung genommen, z. B. von $10^1/_2$ Fuß Durchmesser, um das Ganze luftdicht zu verschließen. Der Deckel ist in Fig. 841 gezeichnet. Er ist aus Eisenblech gearbeitet und muß so stark sein, daß man ohne Gefahr darüber gehen kann. Im Mittelpunkte ist eine Oeffnung a angebracht, sie hat einen Durchmesser von 9 Zoll, kann durch einen eisernen Deckel verschlossen werden und dient dazu, das Holz zu entzünden, indem man rothglühende Kohlen einschüttet. 6 Zoll vom Rande entfernt und gleichweit von einander abstehend sind 4 Oeffnungen bb befindlich; diese dienen dazu, den Wasserdampf entweichen zu lassen. Sie haben einen Durchmesser von 4 Zoll und können ebenfalls luftdicht verschlossen werden.

Fig. 841.



Der Ofen hat eine schwach conische Form, bei obigen Dimensionen giebt man der Basis einen Durchmesser von 9 bis $9^1/_2$ Fuß. Die Seitenwände werden stets aus Thon von einer Stärke von 6 Zoll gebildet. Der Thon wird dabei so trocken angewendet, daß er sich eben noch formen läßt, und dann möglichst fest gestampft und geschlagen. In dieser Schicht bringt man die Luftröhren an. Sie haben einen Durchmesser von 2 bis $2^1/_2$ Zoll, ihre Oeffnungen E können aber leicht durch einen Stein verengert werden, je nachdem man einen stärkeren oder schwächeren Zug bedarf.

Die Abzugsöffnung für die Dämpfe befindet sich 9 Zoll unter dem Deckel. Diese ist bedeutend weiter als die Luftlöcher, da sie die ganze Quantität der Gase fortführen muß. Man giebt ihr zweckmäßig einen Durchmesser von 9 Zoll. Sie mündet in einen viereckigen Kasten von 18 Zoll Länge, 12 Zoll Breite und 15 Zoll Höhe, der oben mit einer eisernen Platte bedeckt ist. In diesem verdichtet sich während der Destillation eine gewisse Menge Theer, die durch ein seitwärts angebrachtes Rohr abfließt. Im oberen Theile ist eine Röhre angebracht, die zuerst 4 bis 5 Fuß aufwärts steigt und dann, im Winkel abwärts gebogen, die Gase 15 bis 20 Fuß weit fortleitet, um sie abzukühlen und eine Entzündung zu vermeiden. Von dort passiren die flüchtigen Producte durch Condensationsvorrichtungen und gelangen endlich in einen kräftig ziehenden Schornstein.

Ehe man die Verkohlung beginnt, trocknet man den Ofen durch Verbrennen von Reisig und Kohlenklein so weit aus, daß die Seitenwände kein Wasser mehr entweichen lassen. Man bringt dann zuerst einen Quandelpfahl von 4 Zoll Durchmesser in den Ofen und umgiebt ihn unten mit einer Quantität Kohlenlösche, um die Entzündung des Holzes zu erleichtern. Darauf legt man Scheite, von den Luftlöchern G ausgehend bis nahe zum Quandel und bildet damit die Fortsetzungen der Canäle, ohne die Wand oder den Quandel zu berühren. Diese Zuglöcher haben in der Mitte des Ofens eine Breite von 4 bis 5 Zoll, an der Wand 12 bis 15 Zoll. Die Räume zwischen diesen Scheiten werden möglichst dicht mit Holz ausgefüllt und dabei nur der eigentliche Canal frei gelassen. Quer darüber kommen andere Scheite und füllt man dann allmälig den Ofen ganz an, wobei man alle Zwischenräume entweder mit gespaltenem Holz oder Kohlenlösche möglichst verkleinert.

Nachdem Alles so weit vorbereitet ist, wird der Quandel herausgezogen und der Deckel aufgelegt. Die sämmtlichen Oeffnungen werden frei gelassen und das Uebrige mit einer Schicht Erde bedeckt, um die Wärme im Innern des Apparats besser zurückzuhalten. Durch

die mittlere Oeffnung wirft man glühende Kohlen, die die auf dem Boden befindlichen Kohlen rasch entzünden, namentlich da durch die vielen Oeffnungen ein kräftiger Zug bewirkt wird. Sobald das Feuer weit genug um sich gegriffen hat, bedeckt man die mittlere Oeffnung und vertheilt dadurch die Hitze mehr durch die ganze Masse des Holzes. Bald darauf verkleinert man die Luftlöcher, verschließt die anderen Oeffnungen im Deckel und leitet den Zug so, als es zur Verkohlung erforderlich ist. Manchmal wirkt der Schornstein am Ende der Condensationsapparate nicht kräftig genug, die Destillationsproducte können nicht rasch genug entweichen, es tritt nicht Luft genug hinzu und das Feuer wird leicht erstickt. Man erkennt dieses daran, daß der Rauch aus den Luftlöchern hervordringt. Sobald es eintritt, verschafft man den flüchtigen Producten einen Ausweg, indem man eine der Oeffnungen im Deckel freimacht. Der Rauch steigt dann sofort aus dieser hervor, durch die Luftlöcher gelangt frische Luft in den Apparat und die Destillation geht wieder ihren alten Gang fort. Man muß dann nur rechtzeitig die Oeffnung wieder verstopfen weil sonst zu viel Holz verbrennen würde. Um den Schornstein wirksamer zu machen, ist es vortheilhaft, dicht daran einen kleinen Ofen anzubringen, in dem ein lebhaftes Feuer unterhalten wird; die aufsteigende warme Luft erhitzt den Schornstein rasch und vermehrt so den Zug.

Die Verkohlung erfordert durchschnittlich 60 bis 80 Stunden, je nach der Qualität und Beschaffenheit des Holzes. Während der Verkohlung schwindet das Volum ziemlich bedeutend und hierin hat man das sicherste Merkmal für den richtigen Fortgang des Processes. Sobald man glaubt, daß die Operation beendigt sei, untersucht ein Arbeiter mit einer Stange, die er durch die mittlere große Oeffnung einführt, die Höhe der Kohlen. Ist diese noch nicht ganz gleichmäßig überall, so wird die dieser Stelle am nächsten liegende Deckelöffnung und das ihr gegenüberliegende Luftloch aufgemacht. Allmälig sinkt die Kohle dort bis zur Höhe der übrigen Theile zusammen. Ist dieses erreicht, so werden sämmtliche Oeffnungen, mit Ausnahme der mittelsten, aufgemacht, bis man durch den Deckel bemerkt, daß die ganze Kohlenmenge in Rothgluth gekommen ist — dann wird Alles rasch geschlossen und die eiserne Haube mit nasser Erde bedeckt. Der Ofen bleibt darauf 70 bis 80 Stunden sich selbst überlassen und ist nach Verlauf dieser Zeit so weit erkaltet, daß der Deckel entfernt werden kann.

Die zurückbleibende Kohle nimmt nur ein ungefähr halb so großes Volum als das Holz ein. Dieses rührt nicht von einem gleichmäßigen Schwinden her, sondern wird, wenn man von dem verbrannten Theile abstrahirt, dadurch veranlaßt, daß die Holzkohle die Räume zwischen den einzelnen Scheiten mehr ausfüllt als das Holz.

Ein Arbeiter steigt dann in den Ofen und entleert ihn, indem er die großen Kohlen stückweise in einen Korb packt und dabei möglichst das Zerbrechen vermeidet, um einen nicht zu großen Verlust durch Kohlenklein zu haben. Die kleineren Kohlen und der Staub werden für sich gesammelt und bei den nächsten Operationen zum Ausfüllen der Lücken und zum Anzünden des Feuers benutzt. Glühende Kohlen werden mit Wasser besprengt, um sie rasch zu löschen. Nach dem Entleeren kann der Ofen sofort wieder von Neuem beschickt werden und dient so ohne Unterbrechung, so lange man arbeitet.

Fünf geschickte Arbeiter sind hinreichend, um acht Oefen zu versorgen, die das ganze Jahr lang arbeiten. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 20 Proc. vom Gewicht des angewendeten Holzes.

Nach Dumas gaben 8 solcher Oefen in einem Jahre folgendes Resultat:

Verarbeitet	5000	Stères Eichenholz	=	1250000 Kilogr.
Geliefert	16000	Hectoliter Kohlen	=	250000 „
	1000	Fässer Holzessig	=	223500 „

Der Holzessig gab nach der Rectification pr. Faß 13 bis 14 Kilogr. geruch- und farblose Essigsäure von 8° B. oder 19 Kilo reinen Bleizucker.

Die Erbauungskosten eines solchen Ofens betragen gegen 450 Francs, wovon der Deckel allein 400 Francs kostet.

B. Meilerverkohlung. Von den verschiedenen Arten derselben und ihrer Anwendbarkeit war bereits die Rede.

1) Verkohlung in stehenden Meilern (deutsche Methode). Es sollen die Modificationen beschrieben werden, wobei entweder die Holzstücke vertical oder theilweise horizontal im Meiler sich befinden und letzterer nur einen Quandelpfahl (slavische Meiler) oder einen Quandelschacht (wälsche Meiler) hat.

Zur Construction der Meiler wählt man gewöhnlich einen Ort, der möglichst vor dem Winde geschützt, also mit Holz umgeben oder durch eine Bergwand gedeckt ist. Der Boden darf weder zu trocken noch zu feucht sein, in ersterem Falle würde derselbe reißen und Luft eindringen lassen, im letzteren würde beim Erwärmen ein großer Theil der Feuchtigkeit in Dampf verwandelt werden, mit den glühenden Kohlen in Berührung kommen und so Veranlassung zu bedeutendem Verlust werden, indem eine dem Wasserdampf entsprechende Menge Kohlenstoff als Gase fortgeführt würde. Im Sommer säubert man einen diesen Bedingungen entsprechenden Raum ab, stampft den Boden fest oder bedeckt ihn, falls er zu naß sein sollte, mit einem Rost von Bohlen, Zweigen, Aesten, über die eine Schicht Erde, Sand oder Kohlenklein von 4 bis 6 Zoll Stärke gleichförmig ausgebreitet wird. Der Mittelpunkt des Meilers wird durch einen starken, geraden Stamm, Quandel, gebildet, um diesen herum schichtet man die übrige Masse des Holzes. Dabei verfährt man auf zwei verschiedene Weisen, indem man entweder die Scheite aufrecht stellt (Fig. 844) oder sie theilweise horizontal legt. Am vortheilhaftesten verbindet man beide Methoden (Fig. 842), man bringt dann rund um den Quandel eine Quantität bei einer vorhergehenden Operation halbgaar gebranntes Holz — Brände —, Reisig, kurz Substanzen, die leicht Feuer fangen, und umgiebt diese möglichst dicht mit mehreren concentrischen Schichten aufrecht stehender Scheite. Je nach der Größe des Haufens stellt man eine, zwei oder in sehr großen Meilern selbst drei solcher Schichten über einander.

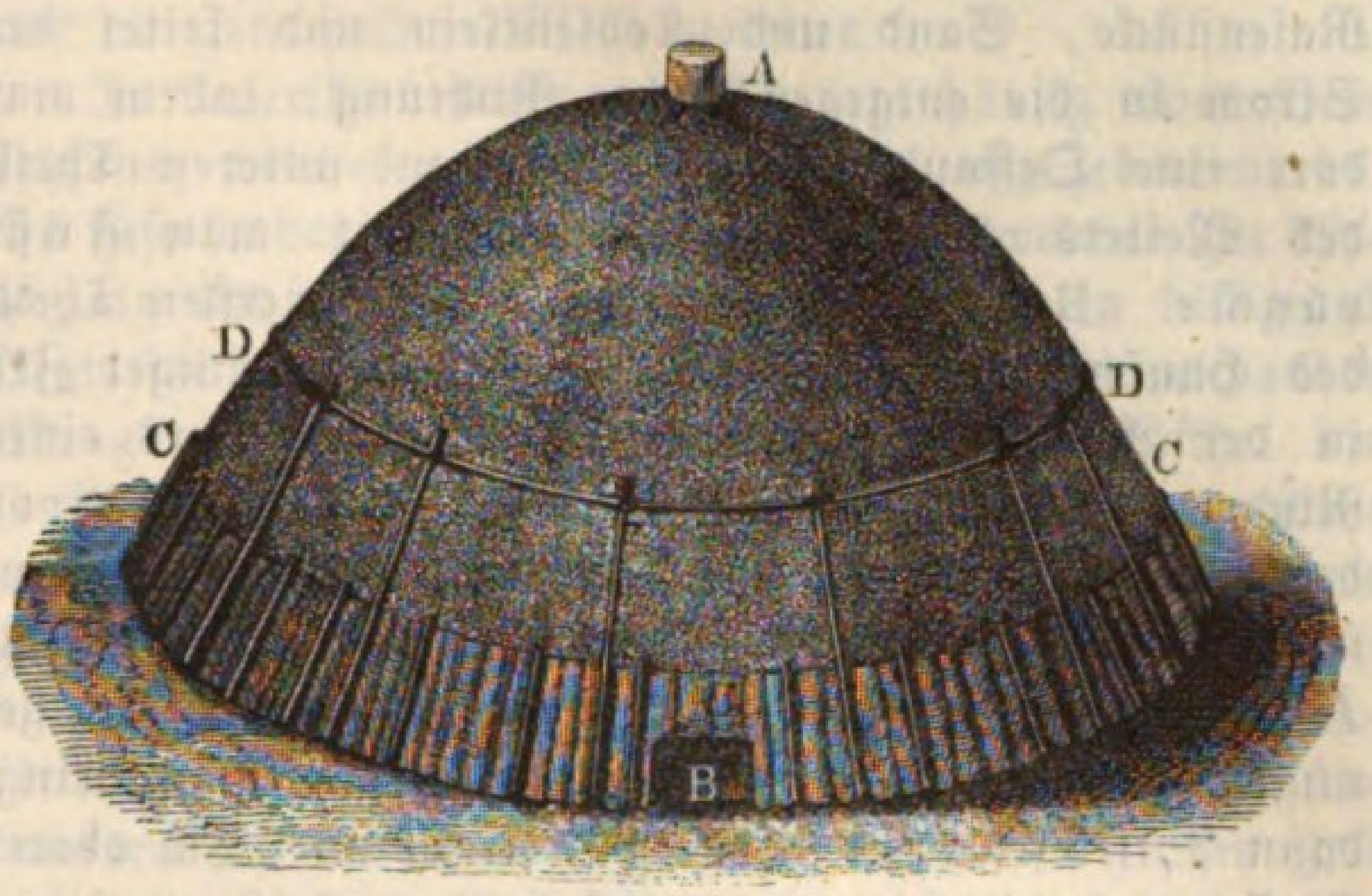
(Richten des Meilers). Der Rest des Holzes wird dann, horizontal liegend, mit dem einen Ende dem Quandel zugekehrt, um die stehenden Scheite vertheilt. Die inneren Schichten erreichen dieselbe Höhe wie das aufrecht gerichtete Holz, die äußeren werden nicht ganz so hoch aufgebaut, um den oberen Theil des Haufens etwas abzurunden. So viel es sich thun läßt, richtet man die spitzeren Enden der Scheite nach innen, um dadurch möglichst für die Ausfüllung des Raumes zu sorgen; trotzdem ist es wegen der strahlenförmigen Richtung nicht möglich, Zwischenräume zu vermeiden. Dieses geschieht aber, indem man jeden freibleibenden Platz mit kleinen Scheiten oder Astholz ausfüllt (Schlichten). Oben auf legt man eine gewisse Menge kleiner Scheite, Astholz u. s. w., um das Ganze abzurunden und die Haube zu bilden. Im unteren Theile des Meilers läßt man an der einen Seite einen Canal frei, der bis an den Quandel reicht und zum Einbringen des entzündeten Brennmaterials dient. Ist Alles so weit vorgerichtet, so schreitet man zur Bedeckung des Meilers. Zu dem Zwecke wird rund um dem Fuß eine 6 Zoll hohe Schicht von Reisig, welches durch in dem Boden befestigte Gabeln zusammengehalten wird, ausgebreitet. Diese nennt man die Rüstung; sie dient dazu, der Luft anfangs freien Zutritt und den Dämpfen einen Ausweg zu gestatten und die Decke tragen zu helfen. Die Decke umhüllt den ganzen Meiler und beschützt die glühenden Kohlen vor dem zu reichlichen Zutritt der Luft. Manche Köhler machen sie von Sand, Erde und Rasen. Es ist aber vortheilhafter, den ganzen Meiler zuerst mit Rasen zu belegen (Bewerfen) und über diesen dann ein Gemenge von Erde und feuchtem Kohlenklein zu legen, da dieses besser haftet und nicht so leicht abfällt wie Erde und Sand. Der Meiler ist in Fig. 842 und 843 im Durchschnitt und in perspectivischer Ansicht dargestellt. A ist der Quandel, B die Oeffnung des Feuercanals, C die Rüstung. Ueber

Fig. 842.



der Haube macht man die Decke am stärksten, weil dort der Dampf und die entwickelten Gase den größten Druck ausüben. Es ist wichtig, daß dort kein Dampf entweiche weil sonst ein zu starker Zug entstehen würde, die aufwärts steigenden Verbrennungsproducte sind dann gezwungen, sich anderswo einen Ausweg zu suchen, und finden ihn in der Rüstung am Fuß des Meilers. Sie haben dann das ganze Holz durchdrungen, an dieses einen Theil ihrer Wärme abgegeben und so die Destillation und Verkohlung desselben bewirkt.

Fig. 843.



Man entzündet den Meiler, indem man eine Quantität glühender Kohlen und kleines Holz durch den Canal B bis an den Quandel schiebt, hier entflammt sich das übrige Reisig und die Brände, so daß man bald im Innern ein ziemlich lebhaftes Feuer hat, welches anfangs noch verstärkt wird, indem man oben und an den Seiten Oeffnungen anbringt und so den Zug befördert. Nach einiger Zeit verschließt man diese Oeffnungen wieder, die Gase und Dämpfe finden keinen Ausweg mehr, vertheilen sich daher durch die ganze Masse des Holzes und entweichen endlich durch die Rüstung. Dabei tritt das erste Stadium des Processes ein. Durch die Wärme wird das hygroskopische Wasser ausgetrieben und verdichtet sich zuerst in der Decke, so daß diese äußerlich feucht erscheint — das Schwitzen, Bähen des Meilers. Das erste Anfeuern muß möglichst rasch geschehen, weil sonst, wenn die Wasserdämpfe lange zurückgehalten werden, leicht Explosionen entstehen, wodurch entweder die Decke abgeworfen oder auch der ganze Meiler zertrümmert wird — das Werfen, Schlagen. Allmälig verändert sich die Farbe des Dampfes, sie verliert das dunkelgelbe Ansehen und wird heller grau, dadurch wird der zweite Abschnitt des Processes angedeutet. Der Quandel und ein Theil des ihn umgebenden Holzes, sowie eine große Quantität der Haube sind verzehrt, die Decke bekommt leicht Risse. Der Köhler steigt dann auf den Haufen, entfernt rasch den obersten Theil der Decke, stößt den Quandel und die dabei liegenden Scheite zusammen und ersetzt sie entweder durch frisches Holz oder Brände und stellt die Decke wieder vollständig her, indem er nicht nur an den entblößten Stellen neues Material aufbringt, sondern auch jede schadhafte Stelle wieder ausbessert. Die Rüstung wird dann ebenfalls bedeckt und nur hie und da einige Oeffnungen angebracht, um den Theer und den Gasen Raum zum Entweichen zu geben.

Die Destillation geht dann ununterbrochen vorwärts, die Verkohlung schreitet von innen nach außen gehend fort — das Treiben. Während der Zeit braucht man nur dafür zu sorgen, daß die Verkohlung überall gleichmäßig geschehe, daß nicht ein Theil des Meilers unnütz verbrannt werde, während der andere

Theil der Verkohlung entgeht. Das zu weite Vorschreiten der Verbrennung bemerkt man daran, daß die Decke an den Feuerlöchern anfängt einzusinken. Sobald dieses geschieht, verschließt man das Zugloch durch Rasenstücke, Sand und Kohlenklein und leitet den Strom in die entgegengesetzte Richtung, indem man dort eine Oeffnung macht. Die am unteren Theile des Meilers befindlichen Löcher nennt man Fußräume. Um die Wärme auch in die äußersten Theile des Haufens zu leiten, bringt man nach einiger Zeit in der Mitte — der Brust — des Meilers einen Ring von Oeffnungen — Brusträume — an, von denen, je nach Bedürfniß, ein Theil oder einzelne zur selben Zeit in Thätigkeit sind, sie sind durch die Linie *D* in Fig 843 angedeutet. Bei großen Meilern genügt selten eine Reihe von Brusträumen, man bringt dann 2, selbst 3 bis 4 unter einander an. Im oberen Theile wirkt die Hitze von selbst genug, es ist unnöthig, dort den Zug noch mehr hinzulenken, da das dort befindliche Holz schon durch die aufsteigenden Wärmeströmungen hinreichend verkohlt wird. Anfangs dringt aus den Brusträumen ein dicker schwarzer Rauch hervor, dieser vermindert sich allmälig und verwandelt sich in helle blaue Wölkchen. Dieses ist der Zeitpunkt, die Löcher zu verstopfen und neue einzustoßen, bei denen dieselben Erscheinungen beobachtet werden. Zuletzt, nachdem das Zubrennen vollendet ist, erscheint eine helle Flamme, die die Beendigung des ganzen Processes anzeigt. Sämmtliche Räume werden darauf zugeworfen und der Meiler sich selbst überlassen, um die Gluth zu ersticken und abzukühlen. Dieses wird sehr befördert, wenn man eine Lage nassen Sand oder feuchte Erde über die ganze Decke ausbreitet. Nach Verlauf von 24 Stunden entfernt man diese, sowie den größten Theil der Decke, so weit dieses geschehen kann, ohne die noch sehr heißen Kohlen mit der Luft in Berührung zu bringen, und schaufelt eine neue Lage der nassen Erde darüber.

Manchmal läßt man den Meiler in diesem Zustande völlig erkalten. Nach einiger Zeit entfernt man die Decke, breitet die Kohlen auf dem Boden in einer dünnen Schicht aus und verlöscht jeden Funken, der sich noch zeigen sollte, durch Begießen mit Wasser. Dieses Verfahren erfordert aber viel Zeit, auch soll die Qualität der Kohlen dann Manches zu wünschen übrig lassen. Gewöhnlich macht man schon nach 36 bis 48 Stunden nach der Gaare des Meilers am Fuße eine Oeffnung und schafft aus dieser eine Quantität der noch glühenden Kohlen heraus — das Ziehen der Kohlen. Ein Arbeiter wirft das Loch sofort wieder zu, während der andere die glühenden Kohlen mit feuchtem Sande bedeckt oder mit Wasser ablöscht. Sobald diese so weit erkaltet sind, daß keine Funken mehr wahrgenommen werden können, wird eine neue Quantität gezogen u. s. f., bis der ganze Meiler abgeräumt ist.

Im Laufe der Verkohlung kommen noch mehrere Arbeiten je nach dem Gange der Verkohlung vor, z. B. das Füllen und Verwahren. Ersteres bezweckt die Ausfüllung der leeren Räume, welche aus verschiedenen Gründen im Innern des Meilers entstehen können und sich theils an dem Einsinken der Oberfläche zeigen, theils am Gehör wahrgenommen werden, indem mittelst eines Hammers (Wahrhammer) an die Decke geschlagen und der Ton untersucht wird. Dieses Füllen geschieht in der Weise, daß man an der betreffenden Stelle die Decke wegräumt, die Kohlen mit der Füllstange in der Höhlung fest hinab stößt, die Vertiefung mit Holz oder Kohlen ausfüllt und eine neue Decke giebt. Diese kann in der Zeit zwischen dem Anzünden und Schwitzen durch kleine Explosionen im Innern des Meilers abgeworfen werden (das Schütteln). Unter Verwahren versteht man die Arbeiten, welche vom Köhler allabendlich vorgenommen werden, um einen unregelmäßigen Gang oder ein Anbrennen des Nachts zu verhüten, als Herstellung der Füllen, Befeuchtung der Stübbe auf dem Meiler mit Wasser, Zuwerfen der Rauchlöcher beim Sturm, Nachsehen und Befestigen der Windschauer, mit Zweigen befestigter Schirmwände zum Schutz gegen Wind u. dgl. m. Beim Ziehen oder Langen der Kohlen sortirt man dieselben theils nach den verschiedenen Holzarten, wenn solche gemischt angewendet sein sollten, theils nach der Größe in Lese- oder Staufkohlen, die größten, in Ziehkohlen bis zu etwa 1 Cubikzoll Größe, Quandelkohlen, die kleinsten leichteren Kohlen, und Gröfekohlen, die allergeringste Sorte, welche man meist mit zur Stübbe nimmt. Dabei sortirt man unvollständig verkohlte Stücke (Brände), von mehr röthlicher Farbe und beim Anzünden flammend, aus.

Die Größe der Meiler hat einen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Kohlung und das Ausbringen. Die zweckmäßigste Größe ist die von 3000 bis 5000 Cubikf.; sie steigt zuweilen auf 10000 Cubikf. (Steiermark) und sinkt bis auf 800 Cubikf. (Thüringen). Kleine Meiler halten 800 bis 1600, große 3000 Cubikf. und mehr. Große Meiler haben vor kleineren Vorzüge; sind sie jedoch zu groß (8000 bis 10000 Cubikf.), so stehen sie zu lange im Feuer und geben minder gute Kohlen.

Häufiger als aus einem Pfahl wird der Quandel, und dies ist die eigentlich deutsche Methode, von 3 Pfählen gebildet, die so gestellt sind, daß in der Mitte ein freier Raum bleibt; sie werden durch Querriegel in ihrer Lage erhalten, um während des Aufschichtens nicht verrückt zu werden. Rund um den Quandel werden die Scheite aufrecht hingestellt und zwar, je nach der Größe des Meilers, 2 bis 3 Schichten über einander. Die Haube wird durch horizontal liegende Scheite gebildet, wie aus Fig. 844 hervorgeht. Um die Verkohlung in Gang zu bringen, wirft man von oben eine Quantität glühende Kohlen in den hohlen Quandel, füllt den übrig bleibenden Raum mit Reisig und wartet ab, bis dieses in Brand gekommen und verzehrt ist. Dann giebt man noch eine Füllung Reisig nach und verschließt darauf die durch den Quandel gebildete Oeffnung in der Haube. Der Verlauf der Verkohlung ist ganz derselbe wie beim gewöhnlichen Meiler. Die Hitze verbreitet sich, aufwärts steigend, allmälig durch die ganze Masse des Holzes und entweicht durch die Fußräume. Auf die richtige Unterhaltung des Zuges ist auch hier die größte Sorgfalt zu verwenden. Bei Errichtung dieses Meilers hat

man namentlich darauf zu achten, daß die Räume zwischen den einzelnen über einander stehenden Holzschichten möglichst ausgefüllt werden, da sich sonst die

Fig. 844.



Flamme zu sehr ausbreiten würde, und somit Holz verzehren, ohne die Verkohlung zu befördern.

Diese beiden Formen der Meiler werden vielfach verwendet; welche davon den Vorzug verdient, ist schwer zu bestimmen. Man nimmt im Allgemeinen an, daß die Ausbeute an Holzkohle bei horizontaler Schichtung am größten sei, die Verkohlung geschieht aber bei vertical stehenden Scheiten vollkommener und rascher. Man erleidet im letzteren Falle aber durch Verbrennung einen nicht unbeträchtlichen Verlust, der jedoch durch die Qualität der Kohle wieder ausgeglichen wird, da diese besser bei stehenden als bei liegenden Scheiten ausfällt.

Ein anderes Verfahren, welches die Verkohlung sehr beschleunigen und die Ausbeute an Holzkohlen vergrößern soll, wurde schon im Jahre 801 von Brune empfohlen und hat sich nach den verschiedensten Berichten vollkommen bewährt. Es beruht darauf, daß man unter der Sohle des Meilers einen Heerd von eisernen Platten anbringt und diese erhitzt. Die große Wärmeleitungsfähigkeit des Metalls verbreitet die Hitze weit rascher als der Erdboden, und setzt den Meiler in kurzer Zeit in Brand. Ursprünglich gab man dem Heerde dieselbe Größe wie dem Meiler; es hat sich aber gezeigt, daß es hinreichend sei, dem Heerde einen Durchmesser von 5 Fuß zu geben, wenn der des Meilers 30 Fuß beträgt. Am Verkohlungsorte gräbt man zuerst ein Loch in die Erde, welches entweder mit Thon ausgeschlagen oder mit Mauerwerk eingefaßt wird. Sein Durchmesser entspricht der Größe des Heerdes, seine Tiefe beträgt 12 bis 14 Zoll. Auf die Ränder der Grube legt man einen Rahmen von eisernen Stangen und diese tragen einen Deckel von starken eisernen Platten, der die Grube vollständig verschließt. Auf den Platten wird die erste stehende Schicht der Scheite aufgethürmt und rings um diese construirt man den Meiler auf die gewöhnliche Weise, entweder mit stehenden oder mit liegenden Scheiten. Unter dem Meiler sind mehrere Canäle, welche zu dem Heerde führen, angebracht, durch einen derselben bringt man brennende Reisigbündel unter die Platten, der Rauch entweicht durch einen diesem gegenüberliegenden Canal und bewirkt so einen lebhaften Zug, der die Verbrennung des Reisigs sehr befördert. Die Platten werden bald bis zum Rothglühen erhitzt, sie entzünden dann das darauf ruhende Holz. Sobald man dieses bemerkt, verschließt man die Canäle und Schürlöcher und stößt dagegen Oeffnungen in die Decke. Die Verkohlung schreitet dann rasch vorwärts und wird ganz auf die gewöhnliche Weise geleitet.

In Amerika bedient man sich jetzt häufig eines Verfahrens, welches von Marcus Bull angegeben wurde. Es besteht darin, daß man das Holz, welches zur Erhitzung der übrigen Masse dient, durch ein billigeres Material ersetzt. Dieses findet sich in hinreichender Menge in dem Kohlenklein oder der Kohlenlösche, die sonst unverwerthbar ist. Man füllt damit, nachdem man den Staub abgesiebt hat, die sämmtlichen Räume zwischen den einzelnen Scheiten an; die Kohlen bieten dann noch den Dämpfen hinreichende Passage, sie befördern aber die Verkohlung sehr, da sie rascher verbrennen als das Holz und so die Gluth in kurzer Zeit durch den ganzen Meiler verbreiten, während dabei wenig Holz consumirt wird.

Die Angaben über das Ausbringen an Kohlen sind sehr schwankend, was hauptsächlich seinen Grund hat in der Schwierigkeit, die wirkliche derbe Menge des Holzes und der Kohle genau zu bestimmen, in der Gewichtszunahme der letzteren durch Absorption von Wasser und Gasen, in der Qualität des Holzes und dem verschiedenen Gang der Verkohlung, wie folgende Angaben verschiedener Beobachter über das Ausbringen in stehenden Meilern erweisen:

	Gewichts-procente.	Volum-procente.
Buchen- u. Eichenscheitholz nach v. Berg	20—22	52—65,5
Birkenscheitholz „ „	20—21	65—68
Kiefernscheitholz „ „	22—25	60—64
Fichtenscheitholz „ „	23—25,8	65—74,5
Fichtenstockholz „ „	21—25	50—65,3
Fichtenknüppelholz „ „	20—23,6	41,7—50
Astholz „ „	19—22	38—48
Laubholz nach v. Hagen	—	56,76
Fichtenholz „ „	—	65,91
Eichenholz nach Beschoren	21,3—23,4	71,8
Rothbuchenholz „ „	22,7	73,0
Birkenholz „ „	20,9	68,5
Hainbuchenholz „ „	20,6	57,2
Kiefernholz „ „	25,0	63,6

Das Ausbringen dem Gewichte nach kann zwischen 15 und 28 Proc. schwanken und beträgt durchschnittlich 22 Proc., dem Volum nach 50 bis 80 Proc., der wirklichen Masse nach bis 65 Proc. Das Ausbringen von 55 Volumproc. bei Nadelholz und von 48 bei Laubholz vom Derbgehalt ist als ein gutes zu bezeichnen. Das Schwinden des Holzes in der Länge beträgt etwa beim Verkohlen 8 bis 10 Proc., im Durchmesser etwa eben so viel, daher im Ganzen 15 bis 25 Proc. Bei Schnittlängen von 6 Fuß läßt sich das Längenschwinden zu 12 Proc. annehmen.

Wie aus einer Vergleichung der Zusammensetzung des Holzes und der daraus dargestellten Holzkohle sich ergiebt, ist bei der Verkohlung der Verlust an brennbaren Stoffen beträchtlich, indem die flüchtigen Producte etwa noch so viel Heizkraft besitzen, als 28 bis

29 Proc. Kohlenstoff. Man ist deshalb bestrebt gewesen, auch bei der Meilerverkohlung, wie später angegeben werden soll, einen Theil derselben (Theer, Holzessig) in flüssigem Zustande zu gewinnen, während man die Gase (bei Anwendung geschlossener Verkohlungsapparate nur bei hoher Temperatur wohl als Leuchtgas benutzt) unbenutzt entweichen läßt. Ebelmen giebt die mittlere Zusammensetzung der in gleichen Perioden bei der Verkohlung in Meilern und Retorten entweichenden Gase an zu:

	Meiler.	Retorten.
Kohlensäure	39,0	37,5
Kohlenoxydgas	30,6	30,8
Wasserstoff	30,4	30,5

Pettenkofer fand bei höherer Temperatur dargestelltes Leuchtgas aus Holz bestehend aus:

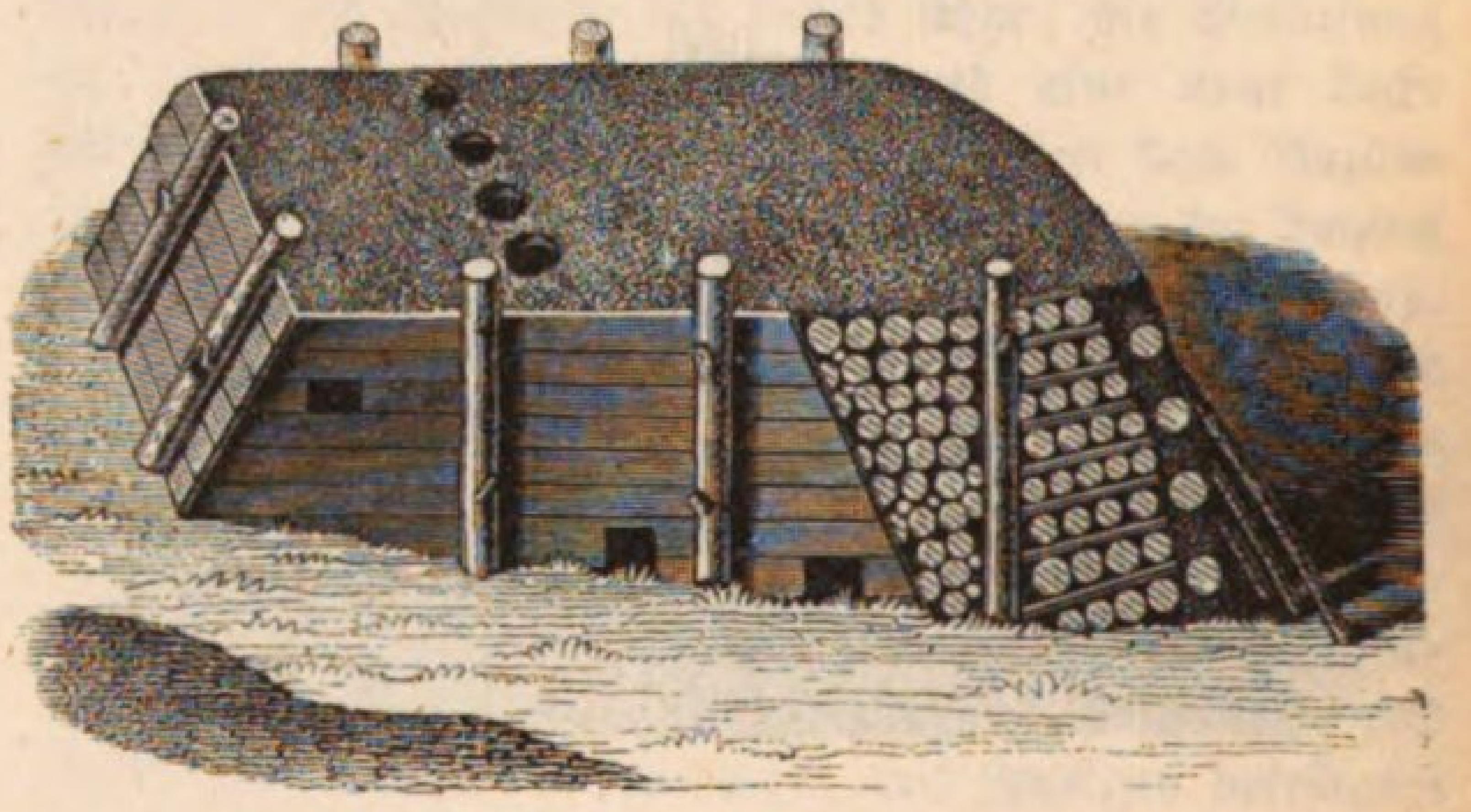
Kohlensäure	18 bis 25 Proc.
Kohlenoxyd	40 „ 50 „
Wasserstoff	14 „ 17 „
Sumpfgas	8 „ 12 „
Oelbildendem Gas	6 „ 7 „

Die über die Verkohlung aufgestellten Theorien sind noch lückenhaft. So soll nach Ebelmen's Theorie die bei der Verkohlung verbrauchte Wärme ausschließlich aus der Verbrennung eines Theils der flüchtigen Producte, nicht der gebildeten Holzkohle entspringen (Percy-Knapp's Metallurgie 1862, 1, 148).

2) **Verkohlung in liegenden Meilern (Haufen).** Man verwendet bei diesem Verfahren ungespaltene Scheite von beliebiger Größe und Dicke, pflegt sie aber dabei vorher ihrer Rinde zu berauben, da sie dann leichter austrocknen und leichter verkohlt werden. Die zum Entschälen passendste Zeit ist unmittelbar nach dem Fällen, weil dann die Rinde nur lose haftet und durch den eingetrockneten Saft nicht festgehalten wird. Der Zeitunterschied, welcher bei geschältem und ungeschältem Holz zum Trocknen erforderlich ist, ist sehr bedeutend (S. 161).

Der Haufen wird gewöhnlich auf einer etwas geneigten Ebene angelegt und hat dann eine Breite von 7 bis 9 Fuß bei einer Länge von 30 bis 40 Fuß. Diese Größe wird durch Pfähle, welche der Höhe des Haufens entsprechen, abgegrenzt und diese inwendig mit Latten versehen, um die Decke zu halten; manchmal ersetzt man die Latten durch Flechtwerk. Die Holzstämme werden dann quer gegen die Länge des Parallelogramms gelegt, wobei die stärksten zu unterst zu liegen kommen und alle Zwischenräume mit kleinem Holz ausgefüllt werden. Beim ferneren Aufschichten hört man zunächst an der höchsten Stelle der geneigten Ebene auf und läßt die Oberfläche des Haufens von dort allmälig nach dem anderen Ende zu in einem Winkel von 15 bis 20° steigen. Nach der Vollendung ist der Haufen vorn nicht mehr als 2 Fuß hoch, während er hinten, je nach seiner Länge, 9 bis 15 Fuß mißt. Der hintere Theil heißt das Segel. Fig. 845 giebt eine Ansicht eines fertigen Haufens. Am vorderen Ende bleibt eine Oeffnung von 1 bis 2 Fuß zum Anzünden, welches sofort geschieht, wenn der Haufen geschichtet und mit seiner Decke versehen ist. Diese besteht aus Erde und Kohlenklein — Lösche — und zwischen der Verschalung und den Scheiten eingestampft, wozu ein Raum von 6 Zoll rings herum frei gelassen wird; oben auf bildet man eine Decke von Reisig, Blättern und Lösche und macht

Fig. 845.



diese durch Schlagen und Stampfen möglichst dicht. Das Feuer wird in die mit Bränden und kleinem Holz gefüllte Oeffnung gebracht und verbreitet sich dann durch die übrige Masse des Holzes. Sobald man dieses bemerkt, wirft man die Oeffnung zu und macht statt dessen Fußräume, ungefähr 12 Zoll über dem Boden zuerst in unmittelbarer Nähe des Feuers, dann mehr an der Oberfläche, allmälig in der Richtung des Segels vorwärts schreitend, nachdem das Feuer sich vorn über die ganze Breite des Haufens ausgedehnt hat. Die Vorsichtsmaßregeln sind dieselben, wie bei der Meilerverkohlung. Man verschließt die Räume, sobald man einen hellen bläulichen Dampf daraus hervordringen sieht, und leitet den Zug so, daß die Verbrennungsproducte immer das im Treiben oder in Destillation begriffene Holz durchströmen. Der vordere Theil des Haufens ist daher schon völlig verkohlt, während der mittlere im Treiben und der hintere im Schwitzen ist. Sobald die Verkohlung ungefähr 6 bis 8 Fuß vorwärts geschritten ist, fängt man schon an vorn Kohlen zu ziehen unter steter Erneuerung der Decke und folgt damit dem Fortschritt zur Verkohlung, bis nur noch so viel vom Haufen zurückbleibt, daß er eine nahezu cubische Gestalt angenommen hat, der Rest wird dann erst nach Vollendung der ganzen Verkohlung gezogen. Bei einem regelmäßigen Gange schreitet die Verkohlung täglich um etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuß vorwärts, die Dauer des ganzen Processes hängt daher von der Länge des Haufens ab.

Dieses, z. B. früher in Schweden, Steiermark etc. übliche Verfahren hat in neuerer Zeit viel an Terrain verloren, weil die dazu nöthigen Langhölzer in holzärmeren Gegenden als Bau- und Nutzholz besser verwerthet werden können. Im Vergleich zu stehenden Meilern gestatten die liegenden ein rascheres und bequemeres Herstellen, einfachere und weniger beschwerliche Feuerarbeiten, bei gleichem Volum die Aufnahme von mehr Holz wegen zulässiger dichterer Schichtung, dagegen findet in stehenden Meilern bei deren Form ein regelmäßigerer Gang und eine bessere Auskohlung Statt. Nach v. Berg betrug z. B. das Ausbringen bei Fichtenscheitholz in stehenden Meilern 65 bis 74, in liegenden 59 bis 69,6 Proc. dem Volum nach, und waren die Kohlen aus ersteren fester, schwerer und also besser.

Wenn nach Af Uhr in Schweden in liegenden Meilern durchschnittlich 70,3, in stehenden 62,8 Volumproc. und bei ersteren bis 28 Gewichtsproc. ausgebracht sind, so kann das schwere Gewicht durch Mitwägen einer Masse Bränder entstanden sein.

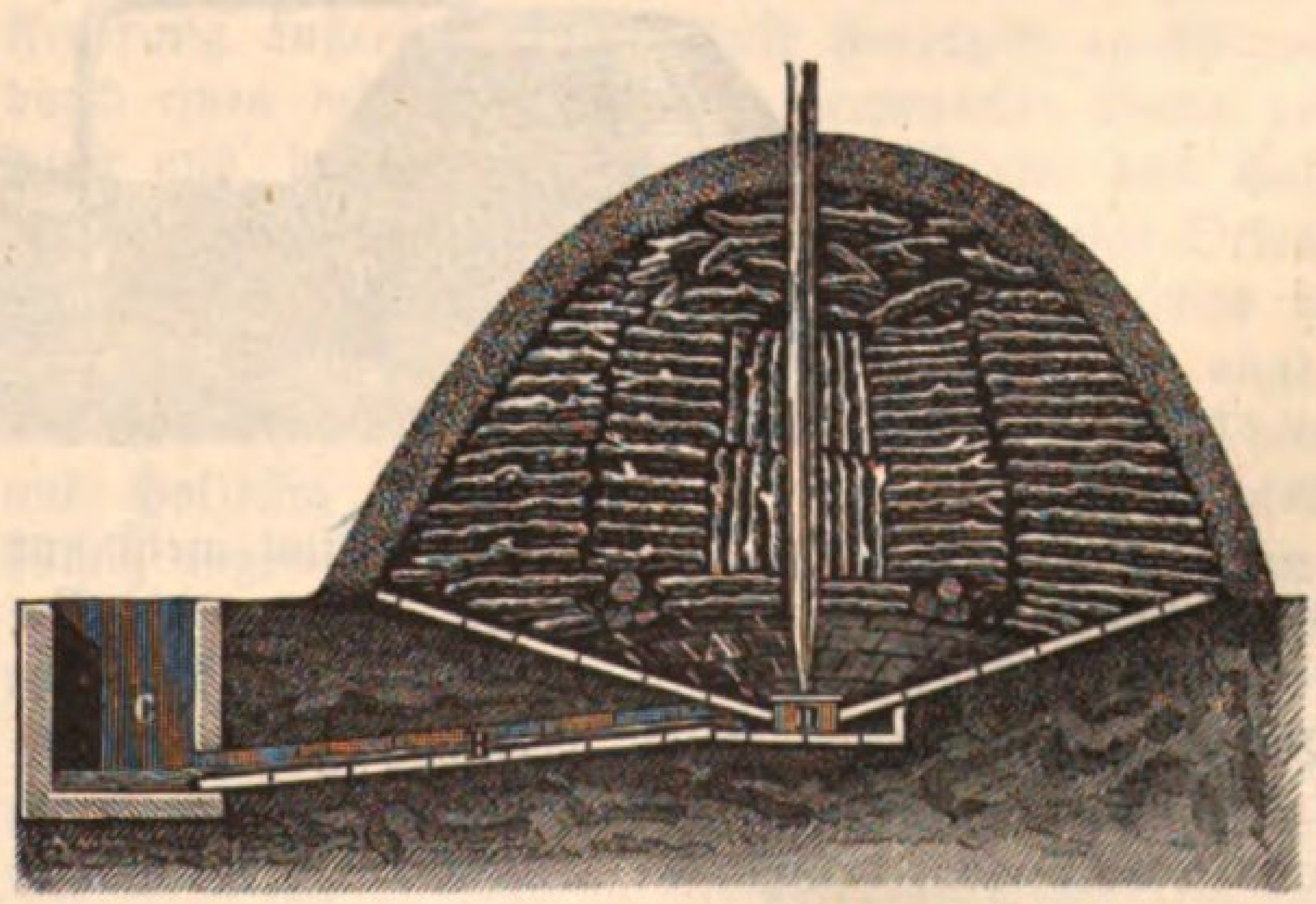
II. Waldköhlerei mit Gewinnung von Nebenproducten*). Da bei der Waldköhlerei die Darstellung von Holzkohle das Hauptproduct ist, so darf durch Gewinnung der Nebenproducte die Hauptnutzung nicht leiden, und da bei unzweckmäßiger und complicirter Einrichtung der Vorrichtung zur Auffangung der flüchtigen Producte (Theer, Holzessig ꝛc.) z. B. an Meilern leicht deren Gang gestört wird, auch der Werth dieser Producte bei größerer Entfernung vom Verbrauchsorte häufig nur gering ist, so findet man im Allgemeinen die Nutzung der Nebenproducte von der Waldköhlerei seltener.

Es sollen im Nachstehenden einige hierzu angewendete Vorrichtungen, bei denen zur Unterhaltung der Verkohlungstemperatur ein Theil des Kohlholzes selbst durch hinzutretende Luft verbrennt, angegeben werden.

1) Grubenköhlerei. Zur Gewinnung von Theer (Theerschwelerei) wird harzreiches Holz, am besten fettiges Kiefernholz in Gruben (S. 192) verkohlt, deren vertiefter Boden ein mit einem Rost versehenes Gefäß enthält, in welchem sich der Theer sammelt und von wo er durch eine Röhre abfließt. Dieses in Schweden übliche Verfahren ist in Finnland mehr ausgebildet. Die ovale Theergrube ist 4 bis 5 Fuß tief bei bis 60 Schritt Umfang, nach innen trichterförmig ausgegraben, die Seitenwände mit Lehm ausgestampft und mit Fichtenrinde belegt und ringsum am oberen Rande kleine Löcher zum Anzünden des Holzes, welches mit einiger Steigung dicht in die Grube gelegt, auf dieses ein meilerartiger Haufen von etwa 8 Fuß aufgesetzt und dieser mit Moos und Stübbe bedeckt wird. Die größten Gruben fassen 18 Cubikfaden zu 216 Cubikf. feste Masse und liefern auf 100 Cubikf. von letzterer 4,6 Cubikf. Theer bei Erfolg von guten, aber leichten Kohlen. Hierher gehört auch Baillet's Apparat (S. 193).

2) Meilerköhlerei. Da bei gleichzeitiger Gewinnung von Theer die Kohlen gewöhnlich leichter ausfallen als ohne dieselbe, so empfiehlt sich die Theergewinnung meist nur da, wo die Holzpreise niedrig und die Theerpreise hoch sind oder die gewonnenen Producte sich leicht transportiren und absetzen lassen. Leichter und ohne Verminderung der Kohlenqualität läßt sich die Holzsäure (Holzessig, Meilerwasser) theilweise allein auffangen, indem man durch in die Meilerdecke eingesteckte Röhren von etwa 4 Fuß Länge und $2^1/_2$ Zoll Weite den Rauch in communicirende Ankerfässer führt und, wie es das Bedürfniß der Kohlung verlangt, die Anzahl der Röhren vermehrt oder vermindert und ihre Lage verändert, wenn sich die Kohlung weiter am Meiler herabzieht. Da im Anfang der Verkohlung viel Wasser entweicht, so steckt man die Röhren erst nach Verlauf von 24 bis 36 Stunden ein. Bei Platzköhlerei, welche ihren Ort nicht ändert, hat man, z. B. zu St. Blasien in Baden, gußeiserne Röhren mit trompetenförmiger Oeffnung am Meiler angebracht, welche die Dämpfe in einen Holzkasten führen, der durch ansteigende Röhren mit noch mehreren Condensationskästen in Verbindung gesetzt ist. Aus Löchern am Boden derselben tropft die verdichtete Holzsäure in eine Rinne und gelangt durch dieselbe in eine Bütte. Im Jahre 1838 gab 1 Klftr. Weißtannenholz 17,5 Maß Holzessig und 0,07 Pfd. Theer. Buchenholz giebt mehr Holzsäure. Bei einer nach Fischbach gut arbeitenden Vorrichtung im Rheinthale in der Nähe von Ragaz tritt der Rauch durch ein trompetenähnliches Mundstück in eine mehrmals geknickte eiserne Röhre, aus deren einem Hauptknick der verdichtete Holzessig ausfließen kann, gelangt dann in einen Holzkasten, über welchem sich ein mit Holzscheidewänden und an seinem oberen geschlossenen Ende mit Zuglöchern versehener Leinwandschlauch erhebt. Die condensirte Flüssigkeit tropft aus dem Schlauch in den darunter befindlichen Kasten. Weniger zweckmäßig, weil man dabei Wasser bedarf, wird der Rauch zu Audincourt durch mehrere Röhren in ein conisches Rohr geführt, welches in einem Kasten von kaltem Wasser umgeben ist. 60 Stères gemischtes Holz lieferten 1800 Liter Holzessig. In der Umgegend von Bordeaux construirt man aus harzreichem Nadelholz den Meiler auf einer gemauerten conischen Sohle, die durch einen Canal mit einer Cisterne in Verbindung steht. Diese Einrichtung ist in Fig. 846 dargestellt, A ist die trichterförmig gemauerte Sohle, an deren tiefstem Punkte D eine mit einem eisernen

Fig. 846.



Rost bedeckte Cisterne angebracht ist, aus der die Flüssigkeiten durch den Canal B in den großen Behälter C gelangen. Die größte Menge der flüchtigen Producte entgeht dabei der Verdichtung, aber man gewinnt doch eine ziemliche Quantität Theer aus dem Harze, welches gleich anfangs schmilzt, aussickert und durch die Berührung mit den glühenden Kohlen theilweise zersetzt wird, es sammelt sich dann unter dem Roste und fließt von dort in den Sammelbehälter. Durch die geneigte Lage des Canals würde leicht ein durch diesen aufwärtssteigender Zug entstehen, wodurch eine große Menge Holz consumirt würde, ohne daß man

*) v. Berg, Verkohlen des Holzes, 1860, S. 216; Fischbach in Dingler's Journ. 139, 443; Wagner's Jahresber. 1856, S. 452.

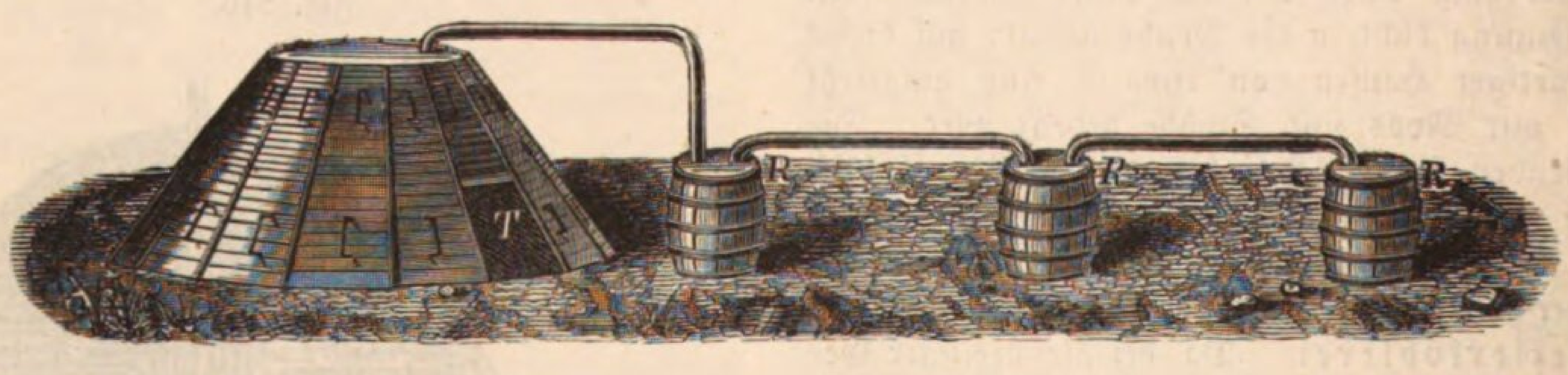
die richtige Leitung desselben in seiner Gewalt hätte. Man läßt daher den Canal am Boden des Behälters münden und versenkt diesen so weit in die Erde, daß er eine ziemlich bedeutende Menge Flüssigkeit fassen kann, ohne daß das Niveau derselben das glühende Holz erreichen kann. Der Canal bleibt dann stets mit Flüssigkeit gefüllt und versperrt so der Luft den Zutritt.

Mit einigen Abänderungen könnte man mit diesem Apparate wahrscheinlich weit mehr Theer und Essigsäure gewinnen. Man müßte dann nämlich den Canal B im oberen Theile von C münden lassen und dieses mit einer Reihe von Condensationsgefäßen in Verbindung setzen. Die Verkohlung müßte dann abwärts gehend geleitet werden, indem man das Holz oben entzündete und den Zug durch einen Schornstein am äußersten Ende der Condensationsvorrichtung vermittelte. Als Schornstein könnte man sich eines eisernen Rohres bedienen, welches durch ein außerhalb desselben angebrachtes Feuer von Kohlenklein erhitzt würde, um den Zug zu verstärken.

Man erhält zu Bordeaux bei der harzigen Beschaffenheit des Holzes bis 20 Proc. Theer und kleine, aber sonst gute Kohlen. — Die angegebene Vorrichtung ist in Rußland (Wolhynien, Podolien) dahin modificirt, daß man unter der trichterförmigen Meilersohle ein Gewölbe anbringt, welches ein Gefäß zur Aufnahme der durch die Spitze des Trichters austropfenden Flüssigkeit enthält. Bei Meilern von 20 bis 30 Meter Durchmesser und 1000 bis 2000 Cubikm. Inhalt erhält man binnen drei bis vier Wochen aus je 23 Cubikm. fetten Kienholzes 1 Faß Theer, bei einem großen Consum von Holz, indem eine langsame Verbrennung desselben von außen nach innen stattfindet. Die Theergewinnung ist hier die Hauptsache. (Nessel über Theerschwelerei in Rußland in Dingler's Journ. 159, 377).

Foucaud's Methode gründet sich auf Anwendung solider Decken, während alle übrigen Theile des gewöhnlichen Meilers beibehalten werden. Nach Vollendung des Meilers umgiebt man ihn mit Schirmen, die man für einen Meiler von 30 Fuß Durchmesser, der bei einer Höhe von 8 bis 9 Fuß nach oben sich auf 10 Fuß verjüngt, darstellt, indem man hölzerne Rahmen aus Stollen anfertigt und diese mit einem Flechtwerk von Weiden ausfüllt. Die Rahmen sind 12 Fuß lang, unten 3 Fuß und oben 1 Fuß breit. An den Stollen sind hölzerne oder eiserne Griffe angebracht, die dazu dienen, die aufgerichteten Rahmen durch eiserne Bolzen mit einander zu verbinden. Das Flechtwerk wird durch einen Beschlag von Lehm und Gras gedichtet und die zwischen den einzelnen Rahmen bleibenden Spalten mit Lehm verstrichen. Am Fuße des Meilers sind Oeffnungen gelassen, die je nach Bedürfniß geöffnet oder geschlossen werden. Die Spitze des Kegels wird durch eine runde Decke aus starken Bohlen gebildet. In ihr sind zwei Oeffnungen gelassen, die eine mittlere zum Anzünden des Feuers und zum Entweichen der Dämpfe im ersten Stadium der Operation. Sobald die Wasserdämpfe aufhören zu erscheinen, schließt man diese Oeffnung und läßt die Destillationsproducte durch die zweite, seitwärts angebrachte, die mit dem Kühlapparate RRR (Fig. 847) in Verbindung steht. Die Thür T dient zum Ausbringen der fertigen Kohlen.

Fig. 847.



III. Ofenverkohlung. Diese kommt meist nur zur Anwendung, wo nicht die Kohle, sondern die Nebenproducte (Theer, Holzessig, Leuchtgas aus Holz) zur Hauptsache bei der Verkohlung werden, obgleich in manchen Fällen Hauptzweck der Verkohlung die Gewinnung einer Kohle von bestimmten Eigenschaften sein kann (mittelst überhitzten Wasserdampfes dargestellte Schießpulverkohle). Die Kosten des Baues und der Unterhaltung der Oefen, die höheren Transportkosten im Vergleich zur Holzkohle und unter Umständen das Erforderniß von besonderem Brennmaterial zum Heizen beeinträchtigen, wenn es auf die Erzeugung der Holzkohle als Hauptproduct ankommt, die Anwendbarkeit der Ofenköhlerei, selbst wenn, was indeß noch nicht völlig nachgewiesen ist, das Ausbringen bei letzterer in Masse und Güte der Kohlen größer, als bei gutgeleiteter Waldköhlerei wäre.

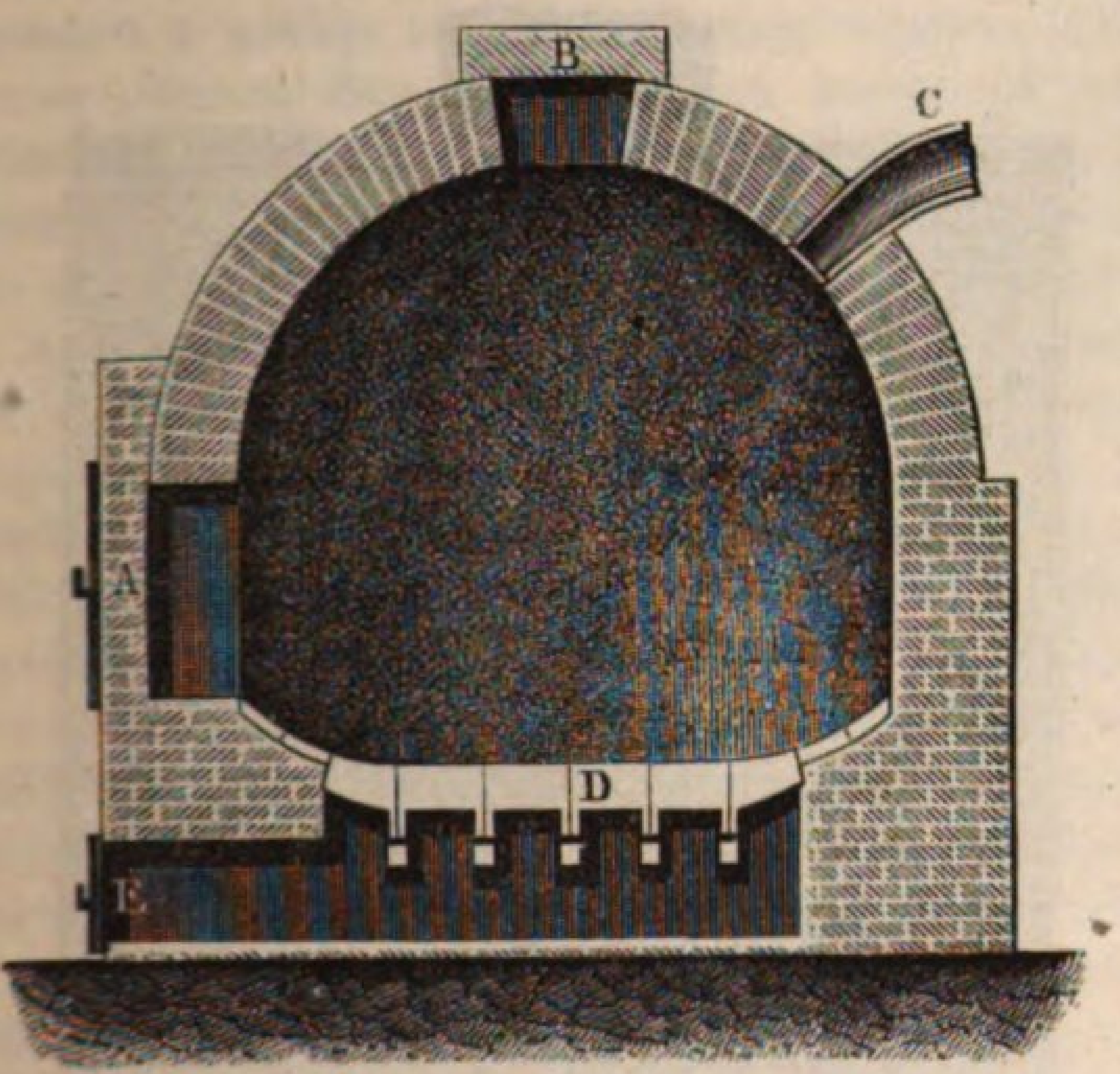
Die gemauerten Oefen bedingen einen größeren Zeitverlust, da ihre Mauern die Wärme lange zurückhalten und diese erst bis zu einem gewissen Grade gesunken sein muß, ehe man die Kohlen ausziehen kann. Dagegen bieten sie gegen die Meilerverkohlung den Vortheil, daß man dabei gegen Wind und Wetter geschützt ist.

Je nach der Erhitzungsweise des Holzes lassen sich folgende Arten von Verkohlungsöfen unterscheiden:

1) Meileröfen mit Luftzutritt ins Innere, wie bei Meilern. Hierher gehört unter Anderm der durch Fig. 848 dargestellte runde Ofen. Er besteht aus einem gemauerten runden Gewölbe, in dem unten ein Rost D angebracht ist. Die Füllung geschieht anfangs durch die Thür A, später durch die Oeffnung B. Die Destillationsproducte entweichen durch C und gelangen in einen passenden Condensationsapparat. Der Luftzug wird durch Oeffnen und Schließen der Feuerthür E regulirt. Beim Füllen verfährt man auf die gewöhnliche Weise, vom Mittelpunkt ausgehend, nach den Seiten fortschreitend und läßt dabei nur eine Gasse, von D nach A laufend, frei, um nach beendigter Fül-

lung das Holz entzünden zu können. Anfangs öffnet man sowohl die Feuerthür als auch die Oeffnung *B*, die Thür *A* wird gleich nach dem Einbringen des Feuers

Fig. 848.



vermauert. Die Gluth greift rasch um sich; sobald man bemerkt, daß nicht nur Wasserdämpfe, sondern auch Theer u. s. w. aus *B* entweichen, wird auch dieses gesperrt und der Rauch gezwungen, seinen Weg durch *C* nach dem Kühlgefäße zu nehmen. Die Wände des Ofens erwärmen sich allmälig immer mehr, so daß die Destillation bald ohne weitere Unterstützung fortschreiten kann. Man verschließt dann auch die Feuerthür *E* und überläßt das Ganze sich selbst, bis die Verkohlung beendigt ist und die Kohlen abgekühlt sind. Das Ausbringen der Kohlen geschieht durch die Thür *A*.

In Mexico wendet man gemauerte oblonge Oefen von 14 Meter Länge, 12 Meter Breite und 5,5 Meter Höhe an, an der schmalen Seite mit einer Eintrageöffnung und einer Oeffnung in der Mitte des Gewölbes, welche das Ausgehende eines beim möglichst dichten Besetzen des Ofens offen gelassenen Quandelschachtes bildet. Dieser wird mit leichtentzündlichem Holz gefüllt. Nachdem durch die Eintrageöffnung angezündet, schließt man dieselbe, wenn sich das Feuer verbreitet. Zur Unterhaltung der erforderlichen Temperatur befinden sich behuf des Luftzutritts ins Innere unten an den vier Wänden ringsum vier Reihen von Oeffnungen. Man hält während der Kohlung die nach der Windrichtung gelegenen offen, während der Rauch an der entgegengesetzten Seite austritt. Sobald derselbe blau erscheint, schließt man von oben nach unten die Oeffnungen (Dingler's Journ. 147, 20).

2) Meileröfen mit Zutritt von sauerstofffreien Feuergasen ins Innere. Zur Erhöhung des Kohlenausbringens hat zuerst Schwarz in Schweden Oefen eingeführt, bei welchen die eintretende sauerstofffreie Flamme das Holz nicht verbrennt, sondern nur verkohlt. Diese Oefen sind bereits Bd. II. S. 542 näher beschrieben. — Auf demselben Principe beruht Grill's Ofen auf den Eisenwerken zu Dalfors in Schweden. Derselbe ist 48 Fuß lang, 15 Fuß breit und 14 Fuß hoch, an jeder schmalen Seite mit einer Eintrageöffnung, unten von 3 Fuß Weite und 5 Fuß Höhe und oben von 3 Fuß Höhe und 3 Fuß Weite. Unterhalb des Ofens befindet sich eine mittelst eines Canals zugängige Feuerung, aus welcher die Feuergase in einem verticalen Canal mitten im Ofen in die Höhe steigen und durch Seitenzüge unter einer Eisenplatte, womit der Canal bedeckt ist, nach allen vier Seiten ausströmen. Die Eisenplatte liegt etwa 1 Fuß hoch über der Sohle des Ofens. Nachdem der Ofen durch die beiden Eintrageöffnungen möglichst dicht mit Holzscheiten gefüllt, verschließt man dieselben mit eisernen Thüren, verstreicht die Fugen und beginnt die Feuerung. Die flüchtigen Verkohlungsproducte entweichen durch zwei an entgegengesetzten Ecken angebrachte Canäle unmittelbar über der Sohle in eiserne Röhren, nach einem den Theer aufnehmenden Trog hin geneigt, über welchem sich der Schornstein erhebt. Durch Schieber läßt sich die Verbindung zwischen Ofen und Schornstein absperren, was nach Beendigung des Processes, sowie auch ein Bedecken der Feuerung mit Eisenplatten stattfindet, damit sich der Ofen abkühlt. Im Jahre 1860 wurde der Ofen mit 6600 Cubikf. Holz beschickt, 1440 Cubikf. Holz zum Heizen verwendet und 5644 Cubikf. Holzkohlen ausgebracht. 1 Cubikf. Kohle erforderte 1,24 Cubikf. Holz und die Löhne für 100 Cubikf. Holzkohlen betrugen 40 Kreuzer (Percy-Knapp, Metallurgie 1, 141). Christian hat einen nach gleichem Princip construirten Ofen transportabel gemacht (Polyt. Centralbl. 1862, S. 323).

3) Gefäßofen, bei welchem die Kohlung durch äußere Hitze stattfindet. Bald werden eiserne stehende Cylinder, bald horizontal liegende, mit Holz gefüllte Röhren und Retorten durch eine besondere Feuerung äußerlich erhitzt, bald Feuergase in Röhren durch einen mit Holz gefüllten gemauerten Raum geleitet und durch die ausstrahlende Wärme das Holz verkohlt (Reichenbach's Ofen). Derartige Oefen, welche von der verschiedensten Construction bereits in Bd. II. S. 540 beschrieben sind, werden nur angewendet, wenn die möglichst große Ausbeute an Theer und Holzessig erzielt werden soll. Die in Rußland häufig angewendeten Thermokessel (Dingler's Journ. 159, 379) haben eine ähnliche Einrichtung, wie aus Fig. 559, S. 541, Bd. II. ersichtlich.

4) Oefen mit Heizung durch überhitzten Wasserdampf. Das von Violette eingeführte Verfahren der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf ist namentlich dann anwendbar, wenn es sich darum handelt, eine möglichst gleichförmige und leicht verbrennliche Kohle zu erhalten. Einer solchen Kohle bedarf man bei der Fabrikation des Schießpulvers, dessen Wirkung ja namentlich durch die plötzliche Entzündlichkeit des Satzes bedingt wird. Je nach der Verwendung des Pulvers giebt man ihm eine verschiedene Zusammensetzung. Das Jagdpulver ist am entzündlichsten, das Militairpulver etwas weniger, das für grobes Geschütz noch weniger. Deshalb wählt man zur Anfertigung des ersteren — namentlich in Frankreich — die bei niedriger Temperatur dargestellte Rothkohle, für das zweite eine Kohle, die eben schwarz geworden ist, und

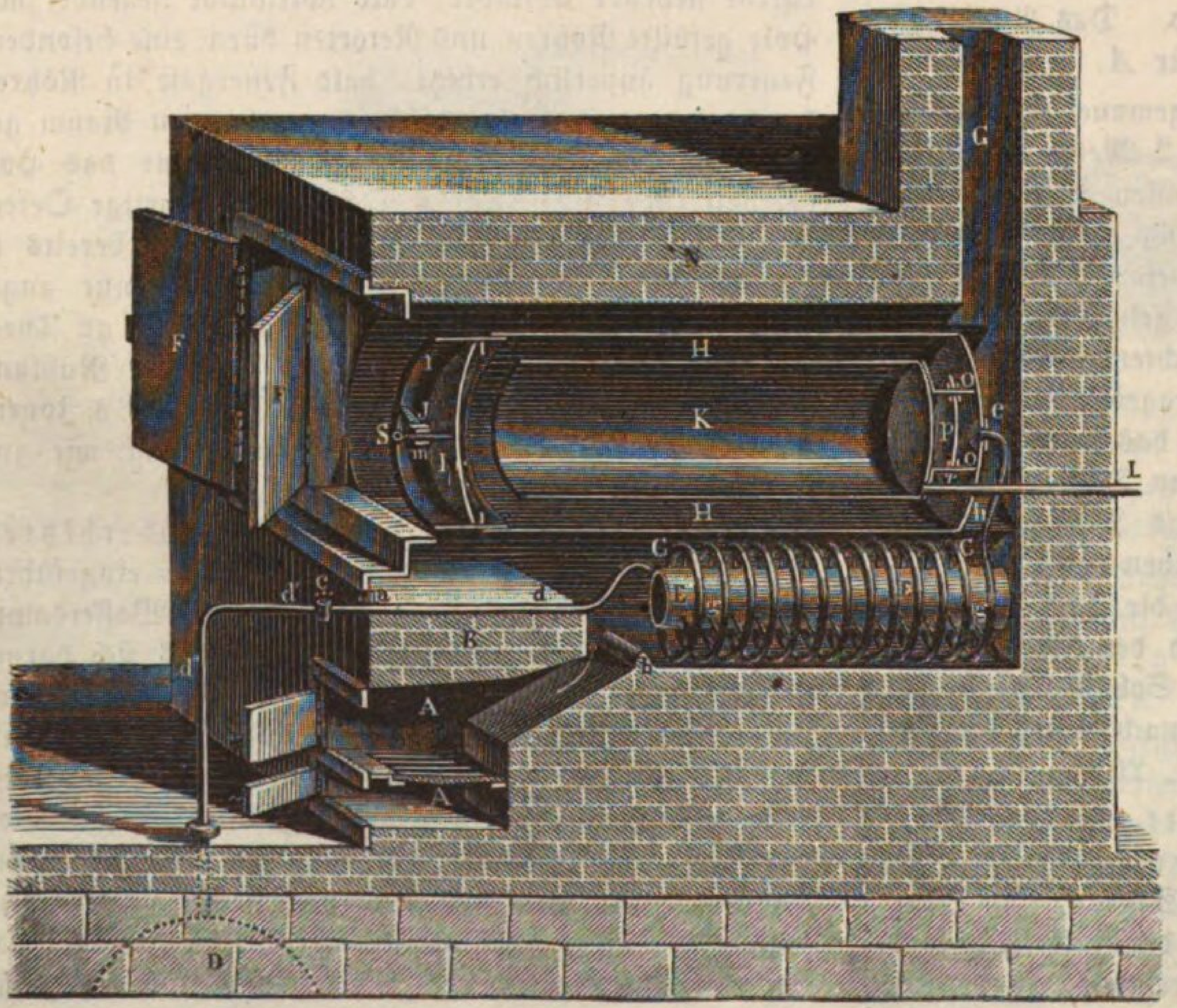
für das dritte gewöhnliche Holzkohle. Früher stellte man die Rothkohle durch Destillation in Cylindern dar. Es war aber nie möglich, die Temperatur so zu reguliren, daß die ganze Menge des Holzes in Rothkohle verwandelt wurde; durch die schlechte Wärmeleitung des Holzes und die dadurch erforderliche stärkere Erhitzung entstand stets an den Wänden der Cylinder schwarze Kohle, die verhältnißmäßig werthlos ist. In der Fabrik zu Esquerdes erhielt man im Laufe von vier Jahren, während welcher Zeit 17200 Kilo Faulbaumholz von 10 bis 12 Proc. Wassergehalt verarbeitet wurden, folgende Ausbeute aus 100 Th. Holz:

Rothkohle	14,18
Schwarzkohle	17,81
Im Ganzen	31,99

während man beim Verkohlen mit Dampf durchschnittlich 36,50 Proc. Rothkohle und gar keine Schwarzkohle erhält, sobald man die Temperatur mit nur einiger Aufmerksamkeit regulirt.

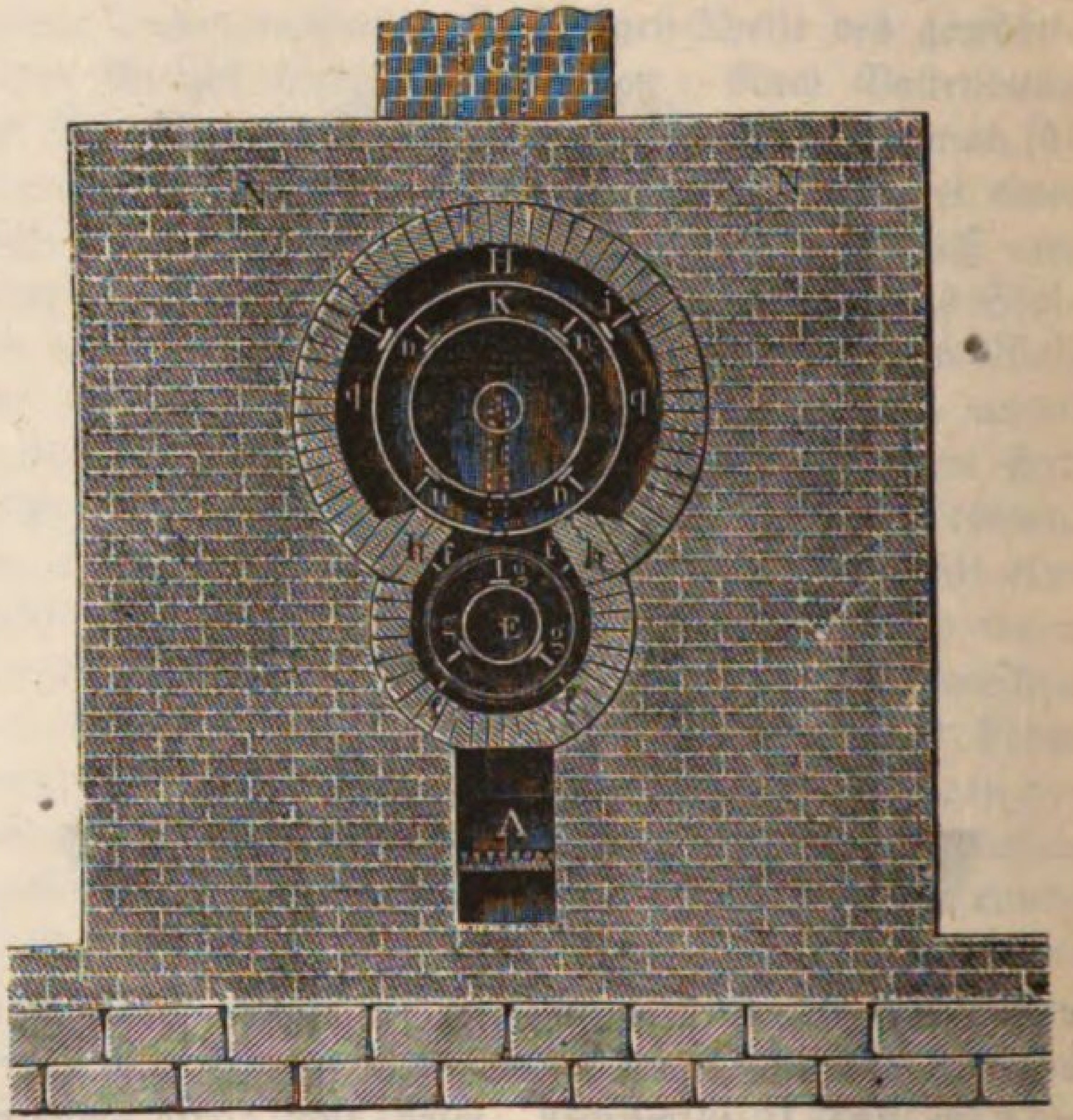
Der Apparat ist in Fig. 849 im Längendurchschnitt und in Fig. 850 im Querdurchschnitt dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus zwei concentrischen Cylindern von Eisenblech, *H* und *K*. Der äußere Cylinder *H* dient als Gehäuse für den inneren *K*, in welchen das Holz gebracht wird. Unter den Cylindern befindet sich das spiralförmig gewundene eiserne Rohr *C*, dessen eines Ende mit einem Dampfkessel, das andere mit dem Cylinder *H* in Verbindung steht. Es wird durch ein in dem Raume *A* brennendes Feuer auf den erforderlichen Grad erhitzt. Der Feuerraum ist durch ein klei-

Fig. 849.



nes Gewölbe *B* überspannt, oberhalb desselben befindet sich eine mit einer Glasplatte verschlossene Oeffnung *a* zur Beobachtung der Flamme und des Feuers. *b* ist eine kleine Brücke von feuerfesten Steinen, welche die Flamme zwingt, den oberen Theil des Schlangenrohres zu umspielen. Das Schlangenrohr *C* ist von Schmiede-

Fig. 850.



eisen gefertigt, hat einen inneren Durchmesser von 20 Millimeter und eine Wandstärke von 5 Millimeter. Seine Gesammtlänge beträgt 20 Meter. Es mündet bei *e* in den äußeren Cylinder. In der Achse des Schlangenrohres ist die an beiden Enden verschlossene Trommel *E* mittelst eiserner Klammern *g* befestigt und dient dazu, die Wärme möglichst gleichförmig auf alle Theile des Rohres wirken zu lassen. Die Feuergase entweichen durch den Schornstein *G*. Die dem Schornstein entgegengesetzte Seite des Apparats wird durch zwei Thüren von Gußeisen *FF* luftdicht verschlossen, um jede Abkühlung der Cylinder zu vermeiden. Der Cylinder *H* hat eine Wandstärke von 10 Millimeter, er ruht auf der Mauer *h* und wird durch zwei eiserne Zwischenwände *i* gehalten; letztere treten in einen Schlitz in der Mauer und bilden die Canäle zum Circuliren der heißen Luft aus dem Feuerraume *A*. An seinem hinteren Theile, wo das Schlangenrohr einmündet, ist der Cylinder *H* geschlossen, vorn aber mit einem breiten kreisförmigen Hals aus Gußeisen *l* versehen, an welchen der scheibenförmige Deckel *J* angedrückt wird. *J* scheibenförmiger Deckel aus Schmiedeeisen von 1 Centimeter Dicke. *S* horizontale Stange von geschmiedetem Eisen, ihre

Enden sind in l gesteckt, sie dient als Mutter und Stützpunkt der eisernen Scheibe m, welche die Scheibe I andrückt und befestigt. Der innere Cylinder K hat nur eine Wandstärke von 5 Millimeter. Er ist hinten geschlossen, vorn aber offen. Er wird durch acht eiserne Klammern n gestützt und ist an seinem hinteren Theile mit vier eisernen Stangen o versehen, welche mit einer kreisförmigen Scheibe verbunden sind. Die Destillationsproducte, sowie der verbrauchte Dampf entweichen durch die Röhre L entweder frei in die Atmosphäre oder werden auf irgend eine Weise verdichtet. Man könnte die Essigsäure leicht direct in trocknes reines Natron- oder Kalksalz verwandeln, wenn man die Dämpfe, so wie sie aus L treten, in einen mit schlechten Wärmeleitern umgebenen und mit Soda oder Kalkhydrat gefüllten Cylinder treten ließe. Die Essigsäure würde dadurch vollständig absorbirt werden, während das Wasser und die empyreumatischen Producte dampfförmig blieben und fortgeschafft werden könnten. Dieses Condensationsverfahren ist von Violette übersehen worden; es würde jedenfalls die Kosten der Herstellung der Kohlen bedeutend erniedrigen, da man sogleich ein reines und trocknes Salz erhält, ohne den Wassergehalt der Säure verdampfen zu müssen.

Die Flamme des Feuerraums A streicht nach hinten über das Schlangenrohr, erhitzt es, geht hinter den Cylinder H, von dort nach vorn in die zwei Canäle qq, dann zwischen der Scheibe I und der Thür F, darauf von vorn nach hinten zurück in den oberen Canal und entweicht endlich in den Schornstein G. Es wäre vielleicht zweckmäßig, den Condensationscylinder ebenfalls von dem abziehenden Feuer umspielen zu lassen, um sicher zu sein, daß darin keine Verdichtung des Wasserdampfes stattfindet. Der aus dem Kessel kommende Dampf wird in dem Rohre C erhitzt und tritt in die hintere Seite von H. Durch die Scheibe p wird der Dampfstrahl gebrochen, er vertheilt sich dadurch gleichförmiger in dem Raume zwischen H und K und tritt endlich an der Vorderseite in den inneren Cylinder, wo er mit dem gespaltenen Holz in Berührung kommt.

Zur Bestimmung der Temperatur im Innern des Verkohlungscylinders kann nicht wohl ein Quecksilberthermometer angewendet werden, da die zur Destillation erforderlichen Wärmegrade dem Siedpunkt des Quecksilbers zu nahe liegen. Violette brachte deshalb mehrere eiserne Röhren durch das Mauerwerk in den inneren Cylinder. Sie waren an ihrem unteren Ende geschlossen und enthielten eine Quantität Blei, Zinn oder eine Legirung, deren Schmelzpunkt bekannt war. Auf derselben ruhte ein mit einem kleinen Gewicht beschwerter Metallstab, der, sobald die Legirung geschmolzen war, einsank und so die Temperatur anzeigte.

Die Spannung des Dampfes im Kessel darf nicht zu gering sein, weil sonst die Kohle häufig mit einer schwarzen, glänzenden Theerschicht überzogen bleibt — Glanzruß. Das beste Resultat erhält man, wenn die Spannung des Dampfes eine Atmosphäre über den Luftdruck hat, eine halbe Atmosphäre ist indessen auch schon ausreichend.

Für jede Operation wendet man 25 bis 30 Kilo Holz — Faulbaumholz — an, bringt es in nicht zu großen Stücken in einen siebförmig durchlöcherten Cylinder und schiebt diesen in den Cylinder K. Der Dampfkessel ist vorher schon geheizt und das Schlangenrohr erwärmt. Die Scheibe I wird dann vorgesetzt, mit Thon verstrichen und die Thüren F geschlossen. Nach kurzer Zeit öffnet man den Dampfhahn und läßt den Dampf einströmen. Bald ist Alles so weit erwärmt, daß das Zinn in dem Metallthermometer schmilzt, dann entweichen flüchtige Destillationsproducte, deren Menge allmälig zunimmt, bis die Verkohlung beendigt ist. Während der ganzen Dauer der Operation, die nach dem Anfangen der Destillation ungefähr zwei Stunden lang dauert, muß das Feuer und die Spannung des Dampfes möglichst constant gehalten werden. Ein geschickter Arbeiter erreicht dieses sehr bald. Sobald der Dampf geruchlos entweicht, ein Zeichen, daß keine empyreumatischen Substanzen mehr gebildet werden, ist die Verkohlung beendigt und der Apparat muß rasch entleert werden, da sonst die rothe Kohle sich rasch in schwarze verwandelt.

Dieses geschieht, indem ein Arbeiter rasch die beiden Thüren FF öffnet, den Deckel J entfernt und eine Büchse von Eisenblech vor die Oeffnung hält, während ein anderer Arbeiter durch die Röhre L eine eiserne Stange einführt und damit den Kohlenbehälter in die Büchse schiebt. Diese wird dann luftdicht verschlossen und bleibt bis zum vollständigen Erkalten der Kohlen stehen.

Gleich nach dem Entleeren wird der Cylinder wieder mit Holz beschickt. Die Destillation tritt, da Alles durch die vorhergehende Operation vorgewärmt ist, weit rascher ein und ist durchschnittlich in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden beendigt.

Ein diesem sehr ähnlicher Apparat ist von Kahl in Dresden construirt und zur Fabrikation der Schwarzkohle für Militairpulver benutzt. Hinsichtlich seiner Beschreibung verweisen wir auf Dingler's Polyt. Journ. 141, 292.

Anhang. — Rußschwelerei*). Mit der Theergewinnung ist zuweilen die Darstellung von Kienruß (S. 145) durch unvollkommene Verbrennung (Schwelen) harzreicher Substanzen (Kienholz, Kienbrände vom Theerschwelen, Abgänge von Theer, beim Pechsieden erfolgende Pechgrieven ꝛc.) verbunden, wobei nur der Wasserstoff und ein Theil Kohlenstoff verbrennt, während ein anderer Theil sich unverbrannt als sogenannter Kienruß absetzt. Behuf seiner Darstellung verbrennt man die angegebenen Substanzen am Anfang eines in der Rußhütte befindlichen gemauerten, etwa 15 Fuß langen gebogenen Canals von $2\frac{1}{2}$ Quadratfuß Querschnitt, an dessen Mündung mittelst eines Schiebers der Luftzutritt regulirt werden kann. Dieser ist zu Anfang ganz offen, damit sich bei vollständigerer Verbrennung der Canal erst anwärmt und nicht leichtentzündlicher Flatterruß sich darin ansetzt. Hat der Canal die gehörige Wärme, so setzt sich darin mehr von den Holztheilen herrührender brauner theer-

*) Dingler's Journ. 21, 266, 351; 117, 319.

haltiger Glanzruß an, während der aus dem Harz stammende eigentliche schwarze Flatterruß, den man gewinnen will, sich in einer oder mehreren mit dem Canal verbundenen hölzernen oder gemauerten quadratischen Kammern von etwa 2000 bis 3000 Cubikf. Inhalt (etwa 16 Fuß im Gevierte und 10 Fuß hoch) absetzen soll, deren pyramidales Dach bei 8 bis 10 Fuß Höhe aus Wollenzeug besteht, dessen Spitze man an einer über eine Rolle gehenden Schnur auf- und niederziehen kann. Nach stattgehabter hinreichender Erwärmung des Canals senkt man den Schieber und leitet damit das Schwelen ein. Da der Zug nur durch das Wollenzeug hindurch stattfindet, so muß der Ruß durch leise Schläge an die Kappe von Zeit zu Zeit abgestäubt werden. Damit die Temperatur in der Kammer nicht zu hoch wird und der Ofen sich gehörig abkühlen kann, damit beim Oeffnen der Ausräumethür der leicht entzündliche Kienruß nicht in Brand geräth, so schwelt man nur einen Tag um den anderen. Der Ansatz an der Haube ist feiner als derjenige an den Wänden.

Die Güte des Rußes hängt hauptsächlich von dem Material und dem Grade der Verbrennung ab. Ein stärkerer Luftzutritt giebt weniger, aber feineren Ruß, desgleichen eine weniger rußende Flamme, während bei harzreichem Material und somit stark rußender Flamme der Ruß reichlicher und gröber, aber weniger schwarz erfolgt. Wasserstoffreiche Stoffe, welche den Kohlenstoff in größerer Menge hinwegführen (Harze, Oele, Kampher) und wenig feste Kohle hinterlassen, geben mehr Ruß als wasserstoffarme, die viel Kohle hinterlassen (z. B. die meisten Steinkohlen). Von den Steinkohlen eignen sich aus diesem Grunde zur Rußbereitung nur die wasserstoffreichen Backkohlen, werden indessen selten dazu angewendet. Häufiger bedient man sich zur Herstellung eines besseren, zu Buchdruckerschwärze geeigneten Rußes des Steinkohlentheers oder Steinkohlentheeröls. Man läßt dieselben entweder auf eisernen Pfannen in einem abgeschlossenen Raume bei beschränktem Luftzutritt verbrennen und leitet den Rauch durch ein System von Kammern und zuletzt großen cylindrischen Säcken, deren letzter mit einer Esse in Verbindung ist. Ein noch vorzüglicheres Product erfolgt nach Martin und Grafton durch Verbrennen der oben genannten Stoffe in Lampen auf die Weise, daß man den Steinkohlentheer in einer über einer Feuerung liegenden horizontalen Röhre erhitzt, welche seitlich eine Anzahl aufwärts gebogener Röhren zur Aufnahme von Dillen enthält. Diese werden mit Dochten versehen, in denen sich der heiße Theer aufsaugt und beim Anzünden mit stark rußender Flamme verbrennt. Ueber jedem Docht befindet sich ein trichterförmiges Hütchen, aus welchem der Ruß durch ein Rohr in eine für alle Brenner gemeinschaftliche horizontale Röhre tritt. Diese steht noch mit zwei ähnlichen horizontalen Röhren und dazwischen gelegten Kasten in Verbindung, in welchen sich nach und nach immer feinere Rußtheile ansetzen. Aus dem letzten Kasten führt eine Röhre in ein System von 70 bis 80 verticalen leinenen Säcken von 3 Fuß Weite und 18 Fuß Höhe, die abwechselnd oben und unten durch weite Röhren verbunden sind. In diesen setzt sich der feinste Ruß ab, welcher alle zwei bis drei Tage abgeklopft und aus den Beuteln entfernt wird, wenn er sich in größerer Menge angesammelt hat. Die Dochte müssen öfters nachgesehen werden; die erhitzte cylindrische Röhre entleert man zur Reinigung von Ansätzen alle vier bis fünf Tage und reinigt dann auch die Brenner. Der Ruß wird noch in Cylindern von Eisenblech ausgeglüht, welche, bis auf eine kleine Oeffnung geschlossen, in gußeiserne Retorten geschoben werden, die man erhitzt. Steinkohlentheeröl braucht nicht vorher erhitzt zu werden, sondern wird direct von den Dochten aufgesogen.

Den feinsten und reinsten Ruß, z. B. zur Tuschebereitung (Bd. II. S. 32), erhält man durch Verbrennen fetter Oele (Terpentinöl, Harzgasöl ꝛc.), in deren Flamme kalte Metallplatten eingehalten werden.

Der gewöhnliche Kienruß enthält, was seiner Güte schadet, immer noch Theer und Brandharze, welche die Farbe ins Braune ziehen und ein Benetzen mit Weingeist (Branntwein) bei seiner Benutzung zu Wasserfarben erfordern. Diese Unreinigkeiten lassen sich durch Auswaschen des Kienrußes mit Alkohol und Digestion mit Kalilauge ausziehen, während man die erdigen Bestandtheile mit Salzsäure wegnimmt, dann mit Wasser auswäscht und trocknet. Im Großen entfernt man die harzigen Stoffe durch ein Ausglühen in der Weise, daß man ein Faß mit Ruß in die Erde gräbt, mittelst einer dicken Stange in der Mitte ein Loch bis auf den Boden einstößt und in dieses einen mit Terpentinöl getränkten Wergbausch einbringt. Nach dem Anzünden desselben legt man einen Deckel auf und läßt die Masse allmälig verglimmen, wobei $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Ruß mit verbrennt. Auch geschieht das Ausglühen, z. B. des Rußes für Buchdruckerschwärze, in eisernen Cylindern. Braconnot fand den Kienruß aus Steinkohlen zusammengesetzt aus:

Kohle	79,1
Harzigen Stoffen	5,3
Bituminösen Stoffen	1,7
Ulmin	0,5
Schwefelsaurem Ammoniak	3,3
" Kali	0,4
" Kalk	0,8
Phosphorsaurem Kalk	0,3
Quarzsand	0,6
Wasser	8,0

Man gebraucht den Ruß zu schwarzer Oelfarbe, Buchdruckerschwärze (II. 38), Stiefelwichse ꝛc. und gewinnt ihn z. B. in Thüringen und im Schwarzwalde, von wo er in kleinen langen Tönnchen aus Tannenspänen in den Handel kommt.

Eigenschaften der Holzkohle. — Absorptionsfähigkeit. Die Holzkohle findet außer als Brennmaterial noch vielfach andere Anwendungen. Eine der wichtigsten derselben gründet sich auf die Eigenschaft der Kohle, manche Körper aus Lösungen zu absorbiren. Dahin gehören namentlich viele organische Substanzen, u. A. die Farbstoffe und Alkaloide. Filtrirt man eine möglichst neutralisirte Lösung von Indigo in Schwefelsäure durch eine Schicht Holzkohlen, so wird der Farb-

stoff von dieser vollständig aufgenommen, während eine wasserhelle Flüssigkeit abläuft. Im Großen wendet man dieses an, um die Lösung des rohen Zuckers von ihrem Farbstoff zu befreien, indem man den Saft durch mit Kohle gefüllte Beutel fließen läßt (s. Art. Knochenkohle und Zucker). Die Abscheidung des Fuselöls aus Weingeist durch die Kohle haben wir unter Alkohol erwähnt. Die Präcipitation der Alkaloide durch die Kohle ist von Graham und Hofmann angewendet, um die Gegenwart dieser Körper analytisch nachzuweisen. Sie bedienten sich dieser Methode vor einigen Jahren, als man den englischen Brauern vorwarf, das eigenthümliche Bitter ihrer Biere durch einen Zusatz von Strychnin zu bewirken, und überzeugten sich davon, daß die geringsten Spuren dieser giftigen Substanz aus Flüssigkeiten entfernt werden konnten, wenn man diese einige Zeitlang mit Kohle in Berührung ließ. Die Alkaloide konnten dann mit Alkohol wieder der Kohle entzogen und durch ihre eigenthümlichen Reactionen erkannt werden. Nachdem die Anwendbarkeit dieser Methode durch directe Versuche bewiesen war, ergab sich bei der Untersuchung der Biere, daß diese vollkommen frei von Alkaloiden waren.

Die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Gase ist noch weit größer als die für feste und flüssige Körper. Dieses wurde schon von Saussure näher untersucht. Er fand, daß 1 Volum Buchsbaumholzkohle im Stande sei, folgende Volumina verschiedener Gase in sich zu verdichten:

Ammoniak	90	Volumina
Chlorwasserstoffsäure	85	„
Schweflige Säure	65	„
Schwefelwasserstoff	55	„
Stickoxyd	40	„
Oelbildendes Gas	35	„
Kohlensäure	35	„
Kohlenoxyd	9,42	„
Sauerstoff	9,25	„
Stickstoff	7,50	„
Sumpfgas	5,00	„
Wasserstoff	1,75	„

In neuerer Zeit wurden diese Versuche von Stenhouse wieder aufgenommen. Er richtete seine Aufmerksamkeit namentlich auf den relativen Werth der verschiedenen Kohlensorten und kam zu folgenden Resultaten, indem er 0,5 Grm. jeder Kohle mit einem gemessenen Volum der Gase in Berührung brachte und bestimmte, wieviel C.-C. absorbirt worden waren.

	Ammoniak.	Chlorwasserstoff.	Schwefelwasserstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Schweflige Säure.
Holzkohle	98,5	45,0	30,0	14,0	0,8	32,5
Torfkohle	96,0	60,0	28,5	10,0	0,6	27,5
Thierkohle	43,5	—	9,0	5,0	0,5	17,5

Das Absorptionsvermögen für Gase zeigt Kohle nur im frisch ausgeglühten Zustande, da sie sonst so damit überladen ist, daß sie nichts mehr aufnehmen kann. Durch das Erhitzen werden die Gase ausgetrieben und die Kohle von Neuem zur Absorption geschickt gemacht. Die Verdichtung der Gase in der Kohle wird gewöhnlich einer Flächenattraction zugeschrieben, sie scheint eine Eigenschaft zu sein, die die Kohle mit allen porösen Körpern theilt und die je nach dem Grade der Porosität mehr oder weniger ausgebildet ist.

Aehnlich wie die permanenten Gase verhält sich auch der Wasserdampf. Er wird von der Kohle mit der größten Begierde verschluckt. Die Kohle kann nicht der Luft ausgesetzt werden, ohne daß sie den stets darin enthaltenen Wasserdampf absorbire. Sie wird daher an Gewicht zunehmen und zwar um so rascher, je feuchter die Luft ist, bis sie das Maximum ihrer Absorptionsfähigkeit erreicht hat — erst dann wird ihr Gewicht constant bleiben. Rau setzte frisch dargestellte Holzkohle 24 Stunden lang mit Feuchtigkeit gesättigter Luft aus und fand, daß 100 Gewichtstheile folgende Mengen Wasser aufgenommen hatten:

Weißbuchenkohle	0,80
Eschenkohle	4,06
Eichenkohle	4,28
Birkenkohle	4,40
Lärchenkohle	4,50
Ahornkohle	4,80
Fichtenkohle	5,14
Rothbuchenkohle	5,30
Roßkastanienkohle	6,06
Ulmenkohle	6,60
Ellernkohle	7,93
Kiefernkohle	8,20
Weidenkohle	8,20
Italienische Pappelnkohle	8,50
Tannenkohle	8,90
Schwarzpappelnkohle	16,30

Die allmälige Gewichtszunahme der Kohle wurde von Werlisch bestimmt. Er fand, daß 100 Th. Kohle am 24. Juni gewogen bis Mitte September ungefähr 8,5 Th. Wasser aufgenommen hatten, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Gewicht der Kohle am	24. Juni	100,00
„ „ „ „	30. Juni	104,35
„ „ „ „	7. Juli	105,63
„ „ „ „	16. Juli	106,57
„ „ „ „	29. Juli	107,62
„ „ „ „	20. August	108,16
„ „ „ „	17. September	108,44

Diese Versuche geben indessen nicht ein getreues Bild des Absorptionsvermögens, denn die Kohle war nicht in ganz frischem Zustande verwendet worden und konnte daher schon vorher eine gewisse Menge Wasser aufgenommen haben.

Die Kohle absorbirt um so viel mehr Wasser, bei je niedrigerer Temperatur sie dargestellt ist. Dieser Schluß konnte a priori gezogen werden, da die Kohle bei steigender Temperatur an Dichtigkeit zunimmt und daher ihre Porosität mehr oder weniger verliert. Violette dehnte seine vortreffliche Arbeit über die Eigenschaften der Kohle auch auf diesen Punkt aus. Er brachte Proben von bei steigender Temperatur dargestellter Faulbaumholzkohle in einen mit feuchter Luft erfüllten Raum und ließ sie so lange darin verweilen,

bis das Gewicht constant blieb, und erhielt dann folgende Zahlen:

Temperatur der Verkohlung.	Quantität des von 100 Th. Kohle aufgenommenen Wassers.
150°	20,862
160	18,220
170	18,180
180	16,660
190	11,626
200	10,018
210	9,742
220	8,954
230	8,800
240	6,666
250	7,406
260	6,836
270	6,306
280	7,879
290	6,920
300	7,608
310	7,200
320	5,554
330	4,504
340	5,904
350	5,894
440	4,704
1025	4,676
1100	4,444
1250	4,760
1300	2,224
1500	2,204

Früher nahm man allgemein an, die Kohle habe die Eigenschaft, die Fäulniß zu verhindern, und verkohlte deshalb die Fässer, in denen z. B. Wasser für längeren Gebrauch aufbewahrt werden sollte. Es ist indessen von Turnbull nachgewiesen worden, daß gerade das Gegentheil stattfindet, daß die Kohle die Fäulniß außerordentlich beschleunigt, aber zugleich die dabei auftretenden Producte zerstört. Er begrub den Cadaver eines Hundes in Kohlenpulver, ließ ihn so 9 Monate lang in seinem Laboratorium stehen, ohne den geringsten Geruch wahrzunehmen, und fand, als er den Kasten nach dieser Zeit öffnete, nur noch das Gerippe vor, während in den Kohlen bedeutende Mengen salpetersaurer Salze, Schwefelsäure, Ammoniak und nur Spuren von Schwefelwasserstoff entdeckt wurden. Es hatte demnach ein sehr lebhafter Oxydationsproceß stattgefunden, alle die schädlichen Gase waren verbrannt worden, ehe sie in die Atmosphäre gelangen konnten. Stenhouse schlug vor, dieses anzuwenden, um die schädlichen Ausdünstungen der Kirchhöfe zu zerstören, indem man eine Kohlenschicht von einigen Zoll Höhe darüber ausbreitete. Die Beseitigung der Verwesungsproducte der Leichen hat in neuerer Zeit eine Reihe von widernatürlichen Plänen hervorgerufen; Manche gingen dabei so weit, die letzten Reste ihrer Angehörigen zu Geld machen, die Friedhöfe in chemische Fabriken verwandeln zu wollen. Wäre es nicht statt dessen weit weniger verletzend und zu gleicher Zeit einfacher, wenn man die Särge mit Kohlenkissen auskleidete, wodurch alle Ansteckungsstoffe sofort im Keim vernichtet würden?

Stenhouse wandte dieses Oxydationsvermögen der Kohle an, um die Einathmung schädlicher Gase, Miasmata u. dgl. ungefährlich zu machen. Er construirte einen Apparat — Respirator — aus Metallblech, der sich leicht um Mund und Nasenöffnungen anlegte und im Innern mit grobem Holzkohlenpulver gefüllt war. Mit einem solchen Apparate versehen, kann man ohne die geringste Unbequemlichkeit in einem mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und anderen Gasen erfüllten Raum athmen. Die englische Regierung hat daher eine Verordnung erlassen, nach der sämmtliche in den Cloaken Londons beschäftigte Arbeiter sich des Respirators bedienen müssen. Der Arzt, der Geistliche, der Notar kann mit diesem Apparate ohne alle Gefahr einem jeden Krankenbette nahen. In manchen Hospitälern giebt man unreinlichen Kranken Matratzen, die mit Holzkohlenpulver gefüllt sind, und hat dadurch, statt mit übelriechenden Dünsten erfüllte Säle, gesunde und luftige Räume.

Aeußere Eigenschaften. Gute Holzkohlen sind bläulich schwarzglänzend, bei muschligem Bruch und verringertem Volum von der Form und Structur des Holzes, sie klingen beim Anschlagen, färben wenig oder gar nicht ab, verbrennen ruhig ohne Rauch und in kleinen Stücken ohne Flamme. Größere Stücke brennen anfangs mit wenig leuchtender Flamme in Folge der ausgetriebenen flüchtigen brennbaren Substanzen. Unvollständig verkohlte Stücke (Bränder, Rothkohle) färben zwar nicht ab und haben auch muschligen Bruch und Glanz, sind aber im Längenbruch röthlich (fuchsig), klingen nicht und verbrennen mit um so stärkerer Flamme, je unvollständiger die Verkohlung war. Gute Kohlen besitzen mehr oder weniger Sprünge nach allen Richtungen, am häufigsten in Radien vom Mittelpunkte aus, und zwar weiche mehr als harte. Bei rascher Verkohlung entstehen mehr Spalten, weshalb solche Kohlen weniger dicht sind, als diejenigen von langsamer Verkohlung, was beim Messen zu berücksichtigen ist.

Dichtigkeit der Holzkohle. Diese hängt namentlich von dem specifischen Gewicht des Holzes, aus dem sie dargestellt wurde, und von der Verkohlungstemperatur ab. Bei gleichem Verfahren der Fabrikation der Kohle kann man daher nach dem relativen Gewicht des Holzes einen Schluß auf das der zu erlangenden Kohle ziehen. Dieses Factum ist von großer Wichtigkeit, da der Werth eines Brennstoffs in nahem Zusammenhange mit seinem specifischen Gewichte steht. Hassenfratz wog die Kohlen von verschiedenen Holzarten und fand folgende Werthe:

	Spec. Gew.
Birkenholzkohle	0,203
Eschenkohle	0,200
Rothbuchenkohle	0,187
Weißbuchenkohle	0,183
Ulmenkohle	0,180
Rothtannenkohle	0,176
Ahornkohle	0,164
Eichenholzkohle	0,155
Birnbaumkohle	0,152
Ellernkohle	0,134
Lindenkohle	0,160

Diese Zahlen geben indessen nicht die wirklichen specifischen Gewichte der Kohlen, sondern die Gewichte der mit Luft erfüllten, porösen Kohlen an.

Violette bestimmte das specifische Gewicht der bei steigenden Temperaturen dargestellten Faulbaumholz-

kohle, indem er in der Luft gewogene Stücke in Wasser brachte, sie acht Tage lang darin verweilen ließ und dann, nachdem also alle Luft entfernt war, das Gewicht nach der gewöhnlichen Methode erforschte. Seine Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Verkohlungstemperatur.	Spec. Gew. der Kohle.	Verkohlungstemperatur.	Spec. Gew. der Kohle.
150°	1,507	330	1,428
170	1,490	350	1,500
190	1,470	440	1,709
210	1,457	1025	1,841
230	1,416	1250	1,862
250	1,413	1500	1,869
270	1,402	Schmelzpunkt des Tiegels.	2,002
290	1,406		
310	1,422		

Beim Erhitzen auf 150° bleibt das Holz noch unverändert, das Product zeigt demnach ein dem Holz entsprechendes specifisches Gewicht. Dasselbe nimmt aber ab in dem Maße, wie die Verkohlung vorschreitet, bis es bei einer Temperatur von 270° sein Minimum erreicht hat. Bei demselben Wärmegrade geht das Holz in Rothkohle über, die sich durchgehends durch ein leichtes Gewicht auszeichnet. Bei 350° tritt wieder das eigenthümliche Gewicht des Holzes hervor und zur selben Zeit ist die Schwarzkohle gebildet. Diese wird immer schwerer, bis sie endlich ein zweifach so hohes Gewicht wie das Wasser besitzt.

Nach ihrem specifischen Gewicht theilt man die Kohlen, ähnlich wie die Hölzer, in harte und weiche, welche erstere aus bereits erwähnten Gründen (S. 153) einen größeren pyrometrischen Wärmeeffect geben als letztere. Dichtere frische Kohlen, namentlich Lärchenkohlen, haben die üble Eigenschaft, bei raschem Erhitzen unter Geprassel zu zerspringen und viel Kohlenklein zu geben.

Das Durchschnittsgewicht von 1 Cubikf. preuß. Kohlen kann man wie folgt annehmen:

Buchenscheitholz	11,5	bis	12,0	Pfd.
Erlen, starke Knüppel und Scheite	8,4	„	9,9	„
Kiefer, Scheit- und Stockholz	10,0	„	12,0	„
„ Stammknüppel	8,4	„	9,6	„
„ Astholz	6,5	„	7,5	„
Fichten, Scheitholz	7,0	„	7,5	„
„ Stockholz	8,4	„	9,4	„
„ Astholz	8,4	„	9,6	„

Wärmeleitungsvermögen der Kohle. Dasselbe ist um so größer, bei je höherer Temperatur sie dargestellt ist. Diese Thatsache war längst bekannt, sie ist aber von Violette bestätigt und durch Zahlenwerthe belegt worden. Er führte die Versuche aus, indem er gleich große Kohlenstücke gleich tief in Quecksilber, welches durch einen um das Gefäß circulirenden Dampfstrom auf einer constanten Temperatur erhalten wurde, eintauchte und mittelst eines Thermometers, welches in sämmtlichen Kohlenstücken in gleicher Entfernung vom Quecksilber angebracht war, beobachtete, bis zu welcher Temperatur die Kohle in gleichem Zeitraume — 15 Minuten — erwärmt wurde. Er wiederholte die Versuche dann mit einem gleich großen Stück Eisen und fand, daß das Leitungsvermögen der bei verschiedenen Temperaturen bereiteten Kohle des Faulbaumholzes sich zu dem des Eisens verhalte, wie folgende Zahlen zu 100.

Temperatur der Verkohlung.	Wärmeleitungsvermögen der Kohle. Eisen = 100.
160°	59,5
200	60,1
250	60,1
300	61,6
1025	64,2
1250	65,2
1500	66,3
Kohle aus Gasretorten	84,7
Eisen	100,0

Entzündlichkeit. Mit der Dichtigkeit und dem Wärmeleitungsvermögen der Kohle steht ihre Entzündbarkeit in nahem Zusammenhange. Die leichte, poröse, noch theilweise unzersetzte Kohle brennt, wenn sie entzündet wird, mit leuchtender Flamme fort. Die dichtere giebt eine geringe Flamme, die kaum leuchtend ist, und glimmt an der Luft ruhig weiter. Die schwerste Kohle ist sehr schwer zu entzünden, brennt nur in unmittelbarer Berührung mit der Wärmequelle oder im starken Luftzuge, und erlischt sofort, wenn man ein Stück derselben, welches in einer Spiritusflamme zum Rothglühen gebracht war, aus derselben entfernt.

Nach Violette steht die Entzündlichkeit der Holzkohle mit ihrer Darstellungstemperatur in nachstehendem Zusammenhang:

Verkohlungstemperatur.	Entzündlichkeit.
300° C.	360 bis 380° C.
260 bis 280	340 „ 360
290 „ 350	360 „ 370
432	400
1000 bis 1500	600 bis 800
Schmelzpunkt des Platins.	1250

Bei vollständiger Verbrennung der Kohlen entsteht Kohlensäure, bei unvollständiger auch Kohlenoxydgas und zwar um so mehr von letzterem, je unvollständiger der Luftzutritt. Der aus glühenden Kohlen entwickelte **Kohlendunst** ist nichts Anderes als ein Gemenge von Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und aus der Luft herrührendem Sauerstoff und Stickstoff und das schädlich wirkende Princip darin ist neben Kohlensäure hauptsächlich das Kohlenoxydgas, welches schon in geringen Mengen eingeathmet, das Blut vergiftet. Früher nahm man irrthümlich im Kohlendunst ein besonderes giftiges Princip (Kohlenbrandsäure) an. Nach einem größeren Durchschnitt von Analysen enthielt Kohlendunst 2,54 Proc. Kohlenoxydgas, 24,68 Proc. Kohlensäure und geringe Mengen schweren Kohlenwasserstoffs.

Zusammensetzung der Holzkohlen. Nach den Untersuchungen von Violette (S. 184) hängt die Zusammensetzung der Kohlen von der Verkohlungstemperatur und der Natur des verkohlten Holzes ab. Selbst bei der Schmelztemperatur des Platins dargestellte Holzkohlen enthalten neben Kohlenstoff und Asche noch Wasserstoff und Sauerstoff, wie die Analysen von Violette (S. 185), sowie diejenigen von Bunsen und Playfair, Ebelmen, Werther und Faißt (Percy-Knapp's Metallurgie I. 127) erweisen. Die Zusammensetzung einer bei Antimonschmelzhitze dargestellten Kohle ist in wasserfreiem Zustande und bei

einem Gehalt von 16 Proc. hygroskopischem Wasser etwa folgende:

	Wasserfrei.	Wasserhaltig.
Kohlenstoff	81,64	70,45
Wasserstoff	1,96	1,68
Sauerstoff	15,24	13,10
Asche	1,16	1,00
Luft und Feuchtigkeit	—	13,76

Gewöhnliche Holzkohlen enthalten im abgelagerten Zustande 10 bis 20, durchschnittlich 12 Proc. hygroskopisches Wasser und 2 bis 3 Proc. Asche von der beim Holze angegebenen Zusammensetzung (S. 175).

Wärmeeffect der Holzkohlen. Der theoretische Wärmeeffect ergiebt sich aus nachstehender Tabelle:

	Wärmeeffect C = 1. Absol.	Wärmeeffect C = 1. Specif.	Wärmeeffect C = 1. Pyrom.	1 Th. reducirt Blei. Th.	Wärme-einheiten.	Specif. Gewicht.
Schwarzkohle, völlig trocken, mit 3 Proc. Asche	0,97	—	2450° C.	—		—
„ lufttrocken, mit 12 Proc. Wasser u. 3 Proc. Asche	0,84	—	2365	—		—
Birkenkohle mit 3 Proc. Asche, völlig trocken	—	0,20	—	33,71	Im Durchschnitt 7570.	0,203
Eschenkohle „ 3 „ „ „ „	—	0,19	—	—		0,200
Rothbuchenk. „ 3 „ „ „ „	—	0,18	—	33,57		0,187
Rothtannenk. „ 3 „ „ „ „	—	0,17	—	33,51		0,176
Ahornkohle „ 3 „ „ „ „	—	0,16	—	—		0,164
Eichenkohle „ 3 „ „ „ „	—	0,15	—	33,74		0,155
Erlenkohle „ 3 „ „ „ „	—	0,13	—	32,4		0,134
Lindenkohle „ 3 „ „ „ „	—	0,10	—	32,79		0,106
Fichtenkohle „ 3 „ „ „ „	—	—	—	33,58		—
Weidenkohle „ 3 „ „ „ „	—	—	—	33,49		—
Rothkohle, völlig trocken	—	—	2260	—		—
„ mit 10 Proc. Wasser	—	—	2190	—		—

Es steht hiernach der specif. Wärmeeffect bei wasserfreien Holzkohlen im geraden Verhältniß zu ihren specifischen Gewichten. Man nimmt in der Praxis an, daß 1 Vol. harte Kohle ihrer Wirkung nach = $1\frac{1}{2}$ Vol. weicher Kohlen; dem Gewichte nach differiren die Heizeffecte weniger. Nach **Brix** verwandelt 1 Pfd. Kiefernkohle mit 10,5 Proc. Wasser und 2,70 Proc. Asche durchschnittlich 6,78 Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 88 bis 92° R. und 7,59 Pfd. Wasser bei völliger Austrocknung und 3,02 Proc. Aschengehalt.

III. Torf. Vorkommen. An den Niederungen der Ems und Weser, an der Küste der Nordsee und des baltischen Meeres, in Irland und vielen anderen Ländern breiten sich große Strecken unbebauten Terrains, von Natur unfruchtbar, sich in nasser Jahreszeit in pfadlose Sümpfe verwandelnd, aus. Sie bergen in ihrem Schooße den Torf, diese Ueberreste einer todten Vegetation. An der hannoversch-holländischen Grenze hat **Grisebach***), zwischen Hesepertwist und Ruetenbrock, das Moor von Bourtange überschreitend, einen Punkt besucht, wo wie auf hohem Meere der ebene Boden am Horizont von einer reinen Kreislinie umschlossen ward und kein Baum, kein Strauch, keine Hütte, kein Gegenstand von eines Kindes Höhe auf der scheinbar unendlichen Einöde sich abgrenzte. Auch die entlegenen Ansiedlungen, die, in Birkengehölzen verborgen, lange Zeit noch wie blaue Inseln in der Ferne erschienen, sinken zuletzt unter diesen freien Horizont herab. Dieses Schauspiel auf festem Boden ohne seines Gleichen, überall hin auf abgerundete Heiderasen und über dem Schlamm gesellig schwebende Cyperaceen das Auge einschränkend, zugleich seltsam das Gemüth mit der Gewalt des Schrankenlosen ergreifend, versetzt uns in ursprüngliche Naturzustände, wo eine organische, jedoch einförmige Kraft Alles überwältigend gewirkt hat. Es ist das Gebiet der größten zusammenhängenden Ansammlung von Torfsubstanz, welche Deutschland besitzt. Man kann diese organische Masse, welche das zwischen der ostfriesischen Geest und dem Huimling von der Hunte bis zu den Marschen am Dollart ausgedehnte Becken ausfüllt, auf 50 bis 60 geographische Quadratmeilen Oberfläche schätzen. Die Torffläche des Königreichs Hannover nimmt nahezu den sechsten Theil des ganzen Gebietes ein.

Nach **Grisebach**'s Schätzung umfaßt das Bourtanger Moor bei durchschnittlich 10 Fuß Mächtigkeit einen Raum von 250 Cubikmeilen. Die Moore Irlands bedecken einen Raum von 4,485000 preuß. Morgen bei bis zu 30 Fuß Mächtigkeit. Das Königreich Hannover hat 350,000 Morgen des besten Torfs von durchschnittlich 6 Fuß Mächtigkeit und 175 Mill. Thlr. Werth bei

*) Ueber die Bildungsgeschichte und Charakteristik der Torfmoore, s. **Grisebach**'s vortreffliche Abhandlung: Ueber die Bildung des Torfes in den Emsmooren, Göttingen 1846, die von uns vielfach benutzt wurde; **Vohl**, über Torfbildung, in **Dingler**'s Journ. 152, 238; **Websky**, über Zusammensetzung und Bildung des Torfes, in **Erdmann**'s Journ. f. pr. Chem. 92, 65; **Schröder**, Bestimmung des Brennmaterialgehaltes der Torfmoore, in **Dingler**'s Journ. 157, 312; **Lasard**, über Umwandlung des Torfes in Kohle, im Berggeist 1864, Nr. 50; **Wiegmann**, Entstehung, Bildung und Stechen des Torfes, Braunschweig 1837; **Wiegmann**, Der Torf, seine Entstehung &c., Braunschweig 1842; **Senft**, Die Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildung, Leipzig 1862; **Lesquereux**' Untersuchungen der Torfmoore, deutsch v. **Lengerke**, Berlin 1847; **Poggend.** Handwörterb. 1861, VIII., 924; **Vogel**, Der Torf, seine Natur und Bedeutung, Braunschweig 1839; **Vogel**, Der Torf, prakt. Anleit. zur Werthbestimmung von Torfgruben und Torfwerksanlagen, München 1861.

500 Thlr. Werth pro Morgen. Wäre der Torf transportfähig wie die Steinkohle, so könnten industrielle Unternehmungen auf dessen Verwendung begründet werden, denen es nie an Brennstoff fehlen würde.

Geschichtliches. Die Entstehungsperiode der Torfmoore liegt jedenfalls sehr weit entfernt und kann nicht geschichtlich nachgewiesen werden. Den Römern schon waren die Torflager unserer Gegenden und ihre Unfruchtbarkeit bekannt. Plinius sagt von den Bewohnern der Nordseeküsten: sie besitzen kein Vieh, von dessen Milch ihre Nachbaren sich nähren; sie liegen der Jagd nicht ob, weil ihr Land den Wäldern und jagdbaren Thieren fern ist. Zum Fischfang flechten sie Netze aus den Binsen ihrer Sümpfe, deren Schlamm sie mit den Händen formen und unter dem trüben Himmel im Winde trocknen. Mit dem Brande dieser Erde kochen sie ihre Speisen und erwärmen die vom Eise des Nordens starrenden Glieder.

Torfbildung. Ueberall, wo sich in Folge der Gestalt und Beschaffenheit der Erdoberfläche stagnirendes Wasser ansammeln kann, sei es in niedrig gelegenen Districten durch von unten aufsickerndes Wasser oder durch Ansammlung in Mulden über einer wasserdichten Erdschicht oder durch Verdichtung atmosphärischen Wassers auf hohen Bergrücken von minderer Temperatur, — erscheint alsbald eine Vegetation verschiedener Sumpfgewächse, welche allmälig absterbend neues Wachsthum ähnlicher Gewächse hervorruft. Unter dem Einfluß der Luft und des Wassers erleiden die abgestorbenen Pflanzen eine Zersetzung, eine Verwesung und Vermoderung, als deren Folge unter Entwicklung von Gasen (Sumpfgas, Kohlensäure) je nach der Dauer der Zersetzung sich die Structur der Pflanzen mehr und mehr verliert, unter Anreicherung des Kohlenstoffs die Farbe immer dunkler wird und damit die Dichtigkeit zunimmt. Das Product dieser Zersetzung nennt man Torf, auf dessen Natur und chemische Zusammensetzung hauptsächlich die Art der vermodernden Sumpfpflanzen und die Dauer der Zersetzung von Einfluß sind. Danach wechselt auch der Habitus des ganzen Moores, man redet in dieser Beziehung von jungem und altem, weißem, braunem und schwarzem Torf, Rasentorf, Moortorf ꝛc. Bei der angedeuteten Zersetzung trennen sich nach Vohl die löslichen Bestandttheile der Pflanzenasche (Alkalien, Mangan, Kieselsäure, Chlor ꝛc.) von den unlöslichen (Kalkerde, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, gebunden an Schwefelsäure, Phosphorsäure und einen Theil Kieselsäure) und erstere dienen zur Nahrung der folgenden Pflanzengeneration, welche dann wieder abstirbt, und so fort. Auf diese Weise entstehen Torfmoore von 10 bis 20, seltener von 30 Fuß Mächtigkeit und darüber (das mächtigste Moor ist das von Allen in Irland 38½ Fuß), bald ein zusammenhängendes Ganze, bald mehrere mehr oder weniger scharf getrennte Lagen mit Einschlüssen von Holzarten bildend oder letztere selbst durch Zwischenlagerung von Thon-, Sand- und Kalkschichten gesondert (Oberbaiern), zuweilen sogar mit eingebetteten ganzen Baumstämmen oder Stücken von Bäumen. Während der Aschengehalt nach Vorstehendem im Torfe geringer sein sollte, als im Holze, so ist er doch meist in Folge mechanischer Beimengung von erdigen Bestandtheilen größer. Wie durch Verwesungs- und Vermoderungsprocesse aus der Holzsubstanz unter immer weiter fortschreitender Anreicherung des Kohlenstoffgehalts die verschiedenen fossilen Brennstoffe entstehen können, zeigt folgendes Schema:

Holz.	Torf.	Braunkohle.		Steinkohle.		Sandkohle.
		Bitum. Holz.	Erdige Braunkohle.	Splinthkohle.	Cannelkohle.	
36C, 44H, 22O	33C, 40H, 14O	33C, 42H, 16O	32C, 30H, 9O	24C, 26H, 0	20C, 18H, 0	40C, 16H, 0
dazu 3 At. CO_2	3 „ — „ 6 „					oder
2 „ HO	— „ 4 „ 2 „					20C, 8H, ½O
	36C, 44H, 22O					
Dazu mit aufgenommenem Sauerstoff als Wasser verflüchtigt .	—	— „ 2 „ — „				
und 3 At. Kohlensäure	—	3 „ — „ 6 „				
		36C, 44H, 22O				
Wenn als Wasser mit hinzugetretenem Sauerstoff verflüchtigt sind			— „ 4 „ — „			
und entweichen als Wasser			— „ 6 „ 3 „			
„ „ „ Kohlensäure			1 „ — „ 2 „			aus 2 At. Cannelkohle
So hat man die Zusammensetzung des Torfes			33C, 40H, 14O			40C, 36H, 2O
Wenn von der erdigen Braunkohle				32C, 30H, 9O		verflüchtigen sich
durch hinzutretenden Sauerstoff verbrennen				— „ 4 „ — „		als Wasser
verbrennen				4 „ — „ — „		2H, 1O
und außerdem als Kohlensäure flüchtig werden				4 „ — „ 8 „		und durch hinzutretenden Sauerstoff
				8 „ 4 „ 8 „		
so bleibt die Zusammensetzung der Splinthkohle				24C, 26H, 0		18H
von der Splinthkohle scheiden sich aus 4 At. ölbildendes Gas				—	4C, 8H,	
Es bleibt Cannelkohle				—	20C, 18H, 0	— C, 20H, 1O
Es bleibt Sandkohle						40C, 16H, 0
Verbrennt hiervon noch durch zutretenden Sauerstoff						— „ 14 „ — „
und verflüchtigt sich						— „ 2 „ O
so bleibt Graphit						C — „ — „

Als die hauptsächlichsten Pflanzen, aus denen aller Torf entsteht, sind die verschiedenen Sphagnumarten zu betrachten, deren Absterben neues Wachsthum ähnlicher Gewächse hervorruft, welche zwar von untergeordneter Bedeutung sind, aber doch, wenn sie in größerer Menge vorkommen, einen entschiedenen Einfluß auf den Brennwerth und die Aschenbestandtheile des Torfes haben können. Es gehören hierher besonders die Ericeen, z. B. Erica tetralix, Calluna vulgaris u. a. In schwedischem Torf hat man ausgewitterten Alaun gefunden (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1864, 265).

Classification der Torfmoore und des Torfes. Man unterscheidet nach Stentrupp Wald-, Wiesen- und Hoch-Moore. Die ersteren bestehen im Wesentlichen aus vermoderten Bäumen und den Gewächsen des Waldes. Die Erzeugnisse der beiden letzteren theilt Grisebach in:

A. Moostorf. Wesentlicher Bestandtheil: die Arten von Sphagnum. Vorkommen in einzelnen Lagern, Nestern oder Gängen aller Moore.

B. Haidetorf oder Erikentorf. Wesentliche Bestandtheile: die zersetzten Wurzeln und Stämme von Erica tetralix und Calluna vulgaris. Hauptbildungsmaterial der Hochmoore.

C. Wiesentorf. Wesentliche Bestandtheile: Wurzeln und Stämme von Glumaceen. Hauptbildungsmaterial der Grünlandsmoore.

Die auf botanisch-mikroskopische Untersuchungen basirte Eintheilung ist jedenfalls weit rationeller als die frühere, wo man jeden hellen, leichten Torf, in dem sich noch deutlich erhaltene Ueberreste von Pflanzen und Wurzeln fanden, als jungen Torf, und solchen, in dem durch die Humification die organisirten Theile mehr oder weniger verschwunden waren, als alten Torf bezeichnete. Nach Grisebach ist der helle, weiße Torf der Hochmoore Moostorf und aus Sphagnumarten gebildet, die der Zersetzung länger widerstehen als die Eriken, welche den sogenannten alten Torf bilden. Der weiße Torf kommt sogar häufig unter dem schwarzen vor und deutet dadurch schon hinlänglich sein großes Alter an. Dieses ist namentlich am Papenburger Canal sichtbar. Da, wo die sandige Geest das Torflager berührt, liegt eine kaum fußdicke Sandschicht von schwarzer Farbe und ist scharf von dem unterliegenden hellen Sande abgegrenzt. Dann folgt eine 3 bis 4 Fuß starke Schicht heller Moostorf, darüber schwarzer amorpher Torf, von braunem amorphen Torf bedeckt, die beide zusammen ungefähr 20 bis 24 Fuß stark sind, und das Ganze ist mit einer fußstarken Torfschicht überlagert, der sogenannten Bunkerde, in die die Wurzeln der lebenden Pflanzenwelt eingeschlagen sind.

Diese Schichtung zeigt zu gleicher Zeit auf interessante Weise die Entstehung des Lagers. Die ursprüngliche Form der dortigen Gegend muß die eines großen Beckens gewesen sein, welches mit Sand bedeckt war. In diesem Zustande konnte keine Stagnation des Wassers und mithin keine Moorbildung stattfinden. Als aber die oberste Schicht durch die Vegetation der verschiedenen Gewächse mehr und mehr consolidirt wurde, konnte sich allmälig Feuchtigkeit dort ansammeln, die die Humification sofort einleitete. Nach und nach entstand auf diese Weise die erste schwarze Sandschicht, die schon sehr schwer durchdringlich für das Wasser ist. Auf ihr siedelten sich Moose, Eriken u. s. w. an und diese hoben die Permeabilität des Bodens ganz und gar auf, der Abfluß des Wassers nach der Nordsee zu war daher gänzlich unterbrochen und somit alle Bedingungen für das weitere Fortschreiten des Moores gegeben.

Eine Classification der Torfarten, welche von den botanischen Bestandtheilen abstrahirt, dagegen mehr auf die äußerlichen Eigenschaften basirt ist, wurde von Karmarsch in seiner großen Arbeit über die hannoverschen Torfarten *) eingeführt. Er unterscheidet:

A. Rasentorf. Aus sehr wenig veränderten, mehr vertrockneten als zerstörten Moosen bestehend, welche meist sehr deutlich darin zu erkennen sind. Seine Farbe ist von Graugelb bis ins Gelblichbraune ziehend, und wird daher gewöhnlich weißer oder gelber Torf genannt. Er ist weich, schwammig, sehr elastisch und hat ein feines, aber nicht sehr kurzfasriges Gewebe. Manchmal kommen Einschlüsse von Wurzeln darin vor, sie sind dann aber nur einzeln durch die ganze Masse zerstreut und erreichen nie eine einigermaßen bedeutende Größe.

B. Torf von brauner oder schwarzer Farbe, in dem die Zersetzung noch nicht bis zur Vernichtung der organisirten Theile vorgeschritten ist — junger brauner und schwarzer Torf, so benannt, weil augenscheinlich der über seiner Bildung verflossene Zeitraum kürzer gewesen ist, als die Bildungsperiode der nachfolgenden Gattung.

a) Manche Sorten dieses Torfes scheinen durch eine weiter fortgeschrittene Zersetzung des Rasentorfes entstanden zu sein, wobei die dunklere Farbe sich erzeugte und die Elasticität der nassen Substanz sich einigermaßen verminderte, so daß ihr eigener Druck sie dichter zusammenpreßte, während die faserige Structur zwar noch ziemlich unverändert geblieben ist, die Fasern aber mürbe und zerreiblich geworden und zum Theil schon in eine fast erdähnliche Masse verwandelt sind.

Andere bestehen aus einer kurzfaserigen, zuweilen der erdigen Beschaffenheit angenäherten Masse, welche mehr oder weniger

b) mit dicken, hellbraunen, zähen, bastartig aussehenden Büscheln langer Fasern, oder

c) mit Wurzeln, Halmen, Stengeln, Blättern, ja oft

d) mit ziemlich dicken, wenig veränderten holzigen Zweigen, ziemlich großen Holzstücken durchzogen ist.

Solche der eigentlichen Torfsubstanz fremde Theile machen oft die überwiegende Menge aus, indem dann nur die Zwischenräume mit stärker vermoderter, kurzfaseriger, erdähnlicher Materie ausgefüllt sind. Wegen

*) S. Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover, 1835 bis 1844. Hefte 5, 6, 8, 9, 13, 14, 19, 20, 21, 22, 30, 33, 34, 37. Tabellarisch geordnet ebendaselbst 1853, Heft 6. Im Auszuge in Henneberg's Journ. für Landwirthschaft, 1854, II., S. 96.

der vielfachen unmerklichen Uebergänge einer der vorgenannten Texturformen in die anderen sind scharfe Grenzlinien zwischen denselben nicht zu ziehen. Karmarsch unterscheidet demnach vier Varietäten, um kurze Ausdrücke für eine Andeutung der Beschaffenheit der Torfe zu gewinnen, und nennt:

Fasertorf die unter a und b angeführten Sorten, sofern darin keine oder sehr wenige Wurzeln, Holztheile u. s. w. enthalten sind;

Wurzeltorf die reichlich mit Wurzeln und ähnlichen Theilen gemengten Sorten;

Blättertorf, die eine große Menge vertrockneter oder halbvermoderter Blätter enthalten;

Holztorf die durch eigentliche Holztheile ausgezeichneten Sorten.

Als gemeinsames äußeres Kennzeichen aller dieser verschiedenen Torfarten ist kaum etwas Anderes anzugeben als die braune Farbe, die vom Gelbbraunen bis zum Braunschwarzen verläuft, und die meist geringe Dichtigkeit und Festigkeit.

C. Alter Torf. Torfgattungen, in denen nur geringe oder gar keine Spuren der ursprünglichen organischen Structur erhalten sind. Hier ist die Zersetzung so weit vorgeschritten, daß die faserige Textur vollständig oder beinahe vollständig der erdähnlichen Platz gemacht hat, die dann manchmal so dicht ist, daß die Bruchflächen glatt sind und wachsartigen Glanz zeigen, während die Bruchstücke vollkommen scharfe Kanten haben. Wohl erkennbare organisirte Ueberreste finden sich entweder gar nicht oder doch sehr selten, und die, welche darin vorkommen, sind sehr schwer zerstörbare Wurzeln oder Stengel. Die Farbe geht vom Braunen bis ins Pechschwarze. Einige Sorten dieser Gattung sind sehr leicht zerbrechlich, während andere wieder so hart sind, daß sie nur durch starke Hammerschläge zertheilt werden können. Obgleich auch hier vielfache Uebergänge von der matterdigen zu der dichten Textur stattfinden, so kann man doch mit einiger Bestimmtheit zwei Varietäten des alten Torfs unterscheiden, für welche die Namen Erdtorf und Pechtorf bezeichnend sind.

Der Erdtorf hat eine erdähnliche Textur mit matten und rauhen Bruchflächen, bei gänzlicher oder fast gänzlicher Abwesenheit von Fasern. Da indessen dieses Gefüge durch Zerstörung einer ursprünglich faserigen Substanz gebildet ist, so finden sich häufig noch Ueberreste dieser letzteren und machen es oft schwer, mit völliger Bestimmtheit zu sagen, ob eine Torfsorte richtiger zum Erdtorf zu zählen oder als kurzfaseriger Fasertorf anzusehen sei, zumal wenn die Reste der Fasern zwar dem Auge noch erkennbar, aber durch weit fortgeschrittene Vermoderung schon so mürbe geworden sind, daß sie beim Zerdrücken des Torfes ganz in Staub zerfallen. Zu dem Erdtorf gehört auch der Bagger- oder Sumpftorf, ein dunkler Schlamm von schwammiger Consistenz.

Der Pechtorf stellt durch sein dichtes Ansehen, seine Härte, die glatten Bruchflächen und die scharfeckigen Bruchstücke bei bedeutender Schwere gleichsam ein Mittelglied zwischen den anderen schwarzen Torfgattungen und der Steinkohle dar.

Hinsichtlich seiner Gewinnung und Zubereitung theilt man den käuflichen Torf in Stichtorf, Bagger-, Model- oder Streichtorf, Maschinentorf und Preßtorf.

Gewinnung von Stichtorf*). Hierunter versteht man jüngere Torfarten mit hinreichender Consistenz, welche mittelst Spatens oder besonderer Maschinen in Stücke von regelmäßiger Ziegelform gestochen, an der Luft getrocknet und als sogenannte Soden von 12 bis 20 Zoll Länge, 2 bis 3 Zoll Dicke und 4 bis 6 Zoll Breite in den Handel gebracht werden.

Man läßt zunächst das Torfmoor durch ein System von Gräben bis zu einem gewissen Grade trocknen, ohne daß dasselbe jedoch vollständig trocken wird, weil sonst die Arbeitsschnelligkeit zu- und die Qualität des Torfes abnimmt. Da durch Frieren des Torfes dessen Wirkung sehr vermindert wird, so bedeckt man die Entwässerungsgräben größerer Torfwerke im Winter. Gewöhnlich theilt man nun das hinreichend entwässerte Torffeld durch Gräben, welche zur Förderung dienen, in viereckige Bänke und sticht dieselben bei geringerer Mächtigkeit auf einmal, bei größerer in terrassenförmigen Absätzen so weit ab, als noch Torf sich vorfindet und die Grundwasser nicht hindernd auftreten. Das Abstechen des Torfbodens geschieht entweder wagerecht oder senkrecht, nachdem die oberste Schicht des Torffeldes auf 12 bis 18 Zoll abgeräumt worden. Beim horizontalen Stich steht ein Arbeiter oben am Rande der Torfgrube auf einem Brette, welches um die Ziegellänge vom Rande der Torfgrube entfernt ist und somit als Maß für die Soden dient, und sticht mittelst eines scharfen herzförmigen Spatens (Stechschaufel) von etwa 15 Zoll Höhe und oben 12 Zoll Breite mit 8 Zoll langem eisernen und noch 24 Zoll langem Holzstiel neben der einen Kante des Brettes die Torfstücke der Länge und Breite nach ab, indem er mit dem Brett immer weiter vorrückt. Ein zweiter Arbeiter auf einer tieferen Etage der Torfgrube hebt dann mit der 4 bis 6 Zoll breiten und 12 bis 20 Zoll langen, möglichst leichten, dünnen und an drei Seiten scharf geschliffenen Abhebschaufel die Ziegel von 3 bis 4 Zoll Dicke in einen am Rande der Torfgrube stehenden Schiebkarren, in welchem die Stücke nach den Trockenplätzen gefahren werden, auf welche man möglichst nahe der Grube gleich beim Entwässern und Abräumen des Moors Rücksicht genommen hat. Der Schiebkarren hat einen etwa $2\frac{1}{2}$ Fuß breiten Bretterboden ohne Seitenwände.

Beim verticalen Torfstich steht der Stecher am Rande der Torfgrube, sticht mit dem Stecheisen (Fig. 851), einem scharfen, mit zwei rechtwinkligen 6 Zoll hohen und $5\frac{1}{2}$ bis 6 Zoll breiten Seitenkanten versehenen Spaten mit 10 Zoll langem eisernen und 24 Zoll langem hölzernen

*) Vogel, Der Torf, 1859, S. 21; Ruttner in Leoben. und Schemn. Jahrb. 1862, XI., 19; Ueber Gewinnung des Torfes etc. in Baiern, herausg. v. d. Centr.-Verw.-Aussch. d. gel. Ver. 1839; Dullo, Torfverwerthungen in Europa, Berlin 1861; Schenk zu Schweinsberg, Rationelle Torfverwerthung, Braunschweig 1862; Schröder in Dingler's Journ. 156, 128; v. Bodungen, Ueber Moorwirthschaft und Fehncolonien, Hannover 1861; Stechmaschinen, Mittheil. des Hann. Gew.-Ver. 1865, S. 32; Vogel, Beobachtungen über das Trocknen des Torfes in: Sitzungsber. d. k. Baier. Akad. d. Wissensch. 1865, II. 73.

Stiel in dem Torfgrund auf die Länge eines Torfziegels nieder, reißt den Torfziegel an seiner unteren Seite mit dem Stecheisen ab und hebt ihn in diesem auf den Schiebkarren. Der senkrechte Stich läßt sich mit Vortheil nur bei einem von Wurzeln und Holzästen ziemlich freien Torf, welcher leicht durchstochen werden kann, anwenden, dann geht die Arbeit rascher als beim wagerechten, dagegen ist bei letzterem wegen größerer Haltbarkeit der Stücke der Abfall geringer.

Fig. 851.



Um große Massen Torf auf einmal, namentlich in Mooren zu stechen, welche nicht hinreichend entwässert werden können, so daß der Torf entweder theilweise oder ganz unter Wasser gestochen werden muß, hat man sich wohl Stechmaschinen bedient. Im Hannoverschen arbeitet eine solche Maschine von sehr einfacher Construction mit bestem Erfolge. An einer Zahnstange bewegt sich ein vierseitiges unten scharfes Eisen von 12 und 10 Zoll Seitenlänge zum Abstechen der Torfmasse auf und nieder. Wenn dasselbe auf dem Boden des Moores angekommen, so schiebt sich durch Anziehen einer Schnur eine vorn scharfe Eisenplatte unter jenen vierseitigen Rahmen, schneidet die Torfmasse vom Boden ab und hält sie beim Aufwinden fest. Dieselbe wird sodann von einem Mann in Stücke von 1 Fuß Höhe gestochen, auf einen Schiebkarren gelegt und auf diesem mittelst eines Zugmessers in einzelne Torfe zertheilt. Die Maschine, welche 250 Thlr. kostet und täglich 12- bis 16000 Ziegel liefert, läßt sich in bestimmten, dem vierseitigen Rahmen gleichen Abständen seit- und vorwärts bewegen. Die vollkommenste Maschine ist zur Zeit diejenige von Krosowsky in Jasenitz bei Stettin im Preise von 124 bis 165 Thlr., welche bei 3 Mann Bedienung in 12 Stunden 12000 Torfsoden liefert und sowohl in als außer dem Wasser arbeitet.

Behuf der Trocknung des oft noch 80 bis 90 Proc. Wasser enthaltenden Torfes sind folgende hauptsächlichste Methoden in Anwendung:

a) Trocknen in Haufen. Man legt die Ziegel zunächst reihenweise mit Zwischenräumen auf dem Boden neben einander, stellt sie nach einigen Tagen auf die hohe Kante, und lassen sie sich ohne abzubrechen handhaben, so werden sie zu kleineren oder größeren quadratischen oder cylindrischen Haufen (Ringe) mit gehörigen Zwischenräumen aufgeschichtet. Man bildet gewöhnlich anfangs kleinere Haufen, welche behuf Umsetzens der Ziegel allmälig zu größeren Haufen formirt werden, bis sie als lufttrocken in die Magazine geschafft werden können. Der Torf muß mindestens 2 Monate im Freien bleiben und kommt dann je nach den Witterungsverhältnissen meist mit mehr als 30 Proc. Wasser in die Magazine, welche luftig sein müssen, damit noch ein Nachtrocknen stattfinden kann. Trotz der Einfachheit ist dieses Verfahren in ökonomischer Hinsicht nicht für größere Torfwerke zu empfehlen, indem bei Regenwetter ein um so größerer Verlust entsteht, je weniger Zusammenhang der Torf durch Fasern, Wurzeln rc. hat.

b) Trocknen auf Hiefeln. Dies sind etwa 8 Fuß hohe und 3 bis 4 Zoll dicke Pfähle mit 9 bis 10 Stück an beiden Enden zugespitzten, 1 Zoll starken und $2^1/_2$ Fuß langen Stäben, kreuzweise durch den Pfahl gesteckt. An diese werden die quadratischen Soden, nachdem sie einige Tage am Boden getrocknet, bei quadratischer Form (etwa von 10 Zoll Seitenlänge und 3 bis 4 Zoll Stärke) in geringen Abständen angesteckt und trocknen so während 4 bis 6, selten 8 Wochen. Bei diesem Verfahren geschieht das Trocknen bei günstiger Witterung sehr schnell und selbst bei schlechter Witterung ist es noch anwendbar, weil ein paar schöne Tage viele schlechte aufheben. Im Vergleich mit den später zu erwähnenden Trockenstellagen und der Haufentrocknung ist bei Hiefeln die Arbeit geringer. Ein anderes Verfahren bei der Hiefeltrocknung besteht darin, daß man die Torfziegel kreuzweise um die Hiefelstange herum mit gehörigen Zwischenräumen 4 bis 5 Fuß hoch aufschichtet. Die Hiefeltrocknung empfiehlt sich ebenfalls nur bei hinreichend consistenten Torfstücken, welche durch Regengüsse mindere Verluste erleiden.

c) Trocknen auf Stellagen. Bei diesem für wenig consistenten Torf üblichen Verfahren werden die Torfziegel in Zwischenräumen und mehrere Reihen über einander auf mit einem Dach versehene Lattengerüste gebracht, seitlich wohl mit Klappen versehen, welche bei Regengüssen niedergeklappt werden können.

Der Effect aller dieser Trockenmethoden hängt wesentlich von den Witterungsverhältnissen ab und liefert selbst im günstigsten Falle Torf mit nicht unter 15 bis 20 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit. Bei nasser Witterung werden dem Torfe werthvolle schlammige Theile entzogen, Sonnenhitze und zu trockne Winde trocknen den Torf oberflächlich zu rasch, wodurch ungleichmäßige Schwindung, Zerbröcklung in Folge entstehender Schwindrisse, somit mehr Abfall und größere Lockerheit erfolgt. Durch Frost leidet der Torf sehr, indem er nach dem Aufthauen eine erdige kurze Masse ohne Bindbarkeit giebt, in Folge der Zerstörung der Torffasern durch Frieren des darin enthaltenen Wassers. Alle diese Umstände beschränken die Zeit des Trocknens auf eine kurze Jahreszeit, somit auf ein schnelles Trocknen, während die Beschaffenheit des Torfes einen möglichst allmäligen langsamen Gang dabei verlangt. Aus diesem Grunde ist obiges Verfahren trotz seiner scheinbaren Einfachheit nichts weniger als ökonomisch und nur für kleinere Werke empfehlenswerth, zumal dasselbe auch viele Arbeiter erfordert. Die Productionskosten variiren je nach Lage und Beschaffenheit der Moore, nach den Witterungsverhältnissen, der Fertigkeit der Arbeiter rc. Neuerdings hat man die Anwendbarkeit des lufttrocknen Torfes dadurch erweitert, daß man denselben künstlich bei höherer Temperatur trocknet (Darren). Die verschiedenen Methoden hierbei sind bereits (S. 142) kurz erwähnt und ausführlicher in Kerl's Metallurgie Bd. I. S. 192 beschrieben.

Als Beispiele für das Torfstechen mögen folgende dienen:

Zu Ebenau im Salzburgischen wird ein Torfmoor

auf 4 Fuß Tiefe mittelst senkrechten Stichs ausgebeutet. Ein gewandter Stecher liefert täglich 3000 Stück von 15 Zoll Länge, 5½ Zoll Querschnitt und 0,26 Cubikf. Inhalt. Das Trocknen geschieht vorzugsweise auf Stellagen, nur bei Mangel daran auf Hiefeln. Die Ziegel mit 80 Proc. Wassergehalt trocknen 6 bis 8 Wochen und geben lufttrocknen Torf mit 25 bis 30 Proc. Wasser. Beim Hiefeltrocknen schichtet man die Ziegel um die Pfähle herum. Es kostet per 1000 Stück: das Stechen sammt Stellagentrocknen 94½ Xr., das Stechen sammt Hiefeltrocknung 1 fl. 5 Xr. — Das Salzburger Moor wird ähnlich abgebaut wie das Ebenauer, die Trocknung geschieht in Haufen während 8 Wochen. 1000 Stück kommen auf 1 fl. 5 Xr. — Zu Bergen in Baiern wendet man den horizontalen Stich an und trocknet in Haufen und auf Hiefeln. — In Ostfriesland sticht man den Torf wagerecht und terrassenförmig ab, läßt die Soden in sechszehn 50 Fuß langen Reihen abtrocknen, trocknet sie dann in mauerartig aufgeschichteten Ringen weiter und setzt zur letzten Austrocknung die Ringe in geschlossenen runden Haufen dichter zusammen. 12000 Soden (1 Tagewerk) leichter junger Torf liefern 2000 und mehr, alter schwarzer Torf etwa 800 Cubikf. Torf bei ⅓ bis ⅔ Schwindung des anfänglichen Volums. — Zu Schleißheim bei München sticht ein Arbeiter mittelst verticalen Stichs täglich 10000 Stück Torf, welche in langgestreckten Haufen mit Zwischenräumen getrocknet werden. In 3 Wochen wird gewöhnlich die oberste Lage als trocken abgenommen und alle 8 Tage dann eine folgende Lage. 1 Ctnr. Torf kostet loco Moor nur 14½ Xr.

Gewinnung von Baggertorf. Erdiger schlammiger Torf, welcher wegen mangelnden Zusammenhanges kein Stechen zuläßt, wird durch Baggern gewonnen, wobei wieder je nach der Art, den Torf zu formen, Modificationen vorkommen.

In den holländischen Torfmooren, wo ein ganz schlammförmiger Torf ohne eingemengte Fasern, Wurzeln ꝛc. vorkommt, bedient man sich zum Schöpfen des Schlammes eines eisernen Eimers, dessen Ränder geschärft sind und dessen Boden durch ein Stück grobes Zeug gebildet wird. In anderen Gegenden nimmt man statt des Eimers einen Ring von Bandeisen, an dem ein Beutel von ähnlichem Zeug befestigt ist. Ring oder Eimer sind mit hölzernen Stielen von der erforderlichen Länge versehen, um sie nach Bedürfniß tief in die Masse einführen zu können. Beim Herausziehen läuft der größte Theil des Wassers ab, die Torfsubstanz bleibt, gewissermaßen wie auf einem Filter gesammelt, in dem Sacke zurück. Sie wird zuerst auf das Ufer entleert, einige Zeit sich selbst überlassen und verliert dabei so viel Wasser durch Verdunstung oder durch Einsickern in den Boden, daß sie allmälig eine hinreichende Consistenz erreicht, um einigermaßen plastisch zu sein. Bis dahin ist ein Raum mit trocknem Boden vorbereitet, indem man ihn möglichst ebnet, den Grund feststampft und mit aufrecht stehenden Brettern umgiebt. Diese Form dient zur Aufnahme der etwas abgetrockneten Torfmasse, die in einer gleichmäßigen Schicht von circa 14 Zoll Höhe darin ausgebreitet wird und den ganzen Raum erfüllt, dessen Länge und Breite sehr verschieden je nach der Größe des Betriebes sind und von 12 Fuß Breite und 20 Fuß Länge sich bis zu einer Länge von 60 Fuß ausdehnen. Theils durch Verdunstung an der Oberfläche, theils durch Einsickern in den Boden findet hier ein weiteres Austrocknen Statt, welches noch befördert wird, indem man die Substanz durch Schlagen mit Knütteln und Dreschflegeln möglichst comprimirt und indem zuletzt Arbeiter, welche Bretter, ähnlich den Schneeschuhen der Nordländer, an die Füße geschnallt haben, darauf herumtreten. Die Höhe verringert sich dabei immer mehr, bis sie zuletzt auf ungefähr 8 Zoll herabgesunken ist. Der Torf ist dann gewöhnlich so dicht geworden, daß ein ferneres Bearbeiten unnöthig ist, und hat Consistenz genug, um das Gewicht eines Mannes zu tragen, der beim Darüberschreiten nicht mehr einsinken darf. Die Bretter an den Seiten werden dann entfernt und zum Formen geschritten. Zu dem Zwecke zieht man von 4 zu 4 Zoll Linien auf den Torf, die sich in rechten Winkeln kreuzen, und schneidet, diese Linien verfolgend, mit einem sehr scharfen Messer bis auf den Grund der Masse durch, die so in eine große Anzahl neben einander stehender prismatischer Stücke zertheilt wird. Um das Trocknen zu beschleunigen, nimmt man das zweite, vierte, sechste, achte, zehnte u. s. w. Stück aus jeder Reihe heraus, legt sie quer über die stehenbleibenden und baut so Canäle im halbnassen Material, in denen die Luft frei circuliren kann. Nach einiger Zeit verändert man die Lage der Torfziegel, so daß die oberen zu unterst und die unteren obenauf kommen, und wiederholt dieses so oft, bis der Torf hinreichend trocken geworden ist.

Wenn Erdtorf (Specktorf) noch mit Fasern, Wurzeln ꝛc. vermengt ist, so bedarf derselbe zur Entfernung der letzteren einer vorherigen Reinigung und Dichtung durch Treten, welches entweder in der Grube selbst geschieht (Baiern, Salzburg) oder auf einem besonderen Platze (Bremen). Der Torf wird dann entweder wie im Holländischen in Soden gestochen (Bremen) oder in einzelne Formen geschlagen (Schlagtorf im Salzburgischen) oder in gitterartig abgetheilten Holzrahmen geformt (Modeltorf im Salzburgischen).

Im Bremischen wird die 10 bis 12 Fuß tief ausgegrabene Torfmasse auf einem ebenen Platze anhaltend mit bloßen Füßen durchgetreten, dann auf einem anderen Platze durch Uebergehen mit Holzschuhen und hierauf mit Brettern ausgebreitet und zuletzt dicht geschlagen. Sodann theilt man die Masse stufenweise in 10 Zoll breite Streifen und nach einigem Austrocknen quer in Soden, welche erst reihenweise auf der hohen Kante, dann in mit Lücken aufgebaute spitze Hohlkegel (Ringeln) gebracht und diese, wenn sie inwendig trocken geworden, zu 8 bis 10 Fuß langen, 3 Fuß breiten und 5 bis 6 Fuß hohen Haufen formirt, dann mehrere in noch größere Haufen zum Verschiffen und Ueberwintern vereinigt werden. Zur Darstellung von Schlagtorf zu Ebenau im Salzburgischen wird das auf 4 Fuß Tiefe abgestochene Moor abgedämmt, theilweise mit Wasser gefüllt, die Torfmasse mit Torfhauen durch einander gearbeitet, durch Treten in einen möglichst gleichförmigen Brei verwandelt, dieser mit der Schaufel in

eine Schiebtruhe ausgeschlagen und diese, währenddessen das überflüssige Wasser noch abtropft, zur Form- und Trockenstelle gefahren und hier ausgestürzt. Die aus 3 Zoll dicken Brettern zusammengesetzte, oben und unten offene und nach unten um 1 Zoll verjüngte Form, oben von 15 Zoll Länge und $5\frac{1}{2}$ Zoll Breite, unten von 14 Zoll Länge und $4\frac{1}{2}$ Zoll Breite wird mit der großen Grundfläche nach unten auf eine Holzbahre gesetzt, vom Schlager mit beiden Händen mit Torfbrei gefüllt, dieser leicht eingedrückt, der Ziegel auf ein Brett umgekippt und auf die Stellage gelegt, wo eine 4- bis 6-wöchentliche Trocknung stattfindet. Ein Schlager macht täglich 6- bis 7000 Ziegel, 1000 Stück davon kommen fertig getrocknet auf 1 fl. $15\frac{1}{2}$ Xr. Das Schlagen geht zwar langsamer als das Stechen, aber der gebaggerte Torf leistet im Verhältniß von 5 : 3 mehr und die Trocknungszeit ist kürzer, was die größeren Gestehungskosten mehr als ausgleicht. Bei sehr unreinem Torf ist das Baggern die einzig mögliche Gewinnung, weil der senkrechte Stich sich gar nicht und der wagerechte nur langsam und mit viel Verlust ausführen läßt.

In Salzburg wird Modeltorf auf die Weise dargestellt, daß man den Torf anfangs wie zu Ebenau behandelt, dann aber statt in eine Form ihn in einen oben und unten offenen 4 Zoll hohen Holzrahmen stürzt, welcher durch halbzöllige Bretter in 16 Zoll lange und 5 Zoll breite gitterartige Abtheilungen getheilt ist. Ein solcher Rahmen mit 24 Abtheilungen hat 16 Zoll Länge, 5 Zoll Breite und 4 Zoll Höhe. Der Torfbrei wird mit einer Schaufel auf den Rahmen geschlagen, mittelst einer Holzkrücke hin und her gezogen, die Oberfläche mit der Schaufel etwas geglättet und der Rahmen abgezogen. Die Torfziegel bleiben einige Tage liegen, werden dann gewendet und zur Trocknung während 6 bis 8 Wochen um Hiefeln aufgeschichtet. 1000 Stück Modeltorf kommen auf 1 fl. $35\frac{1}{2}$ Xr. Aus bereits erwähnten Gründen zieht man das Stellagentrocknen dem Hiefeltrocknen vor und wendet gewöhnlich letzteres nur an, wenn die Stellagen nicht ausreichen. Schlagtorf pflegt etwas fester als Modeltorf zu sein.

Darstellung von Maschinentorf*). Hierunter begreift man diejenigen Torfsorten, welche durch Zerreißen der Torffaser durch maschinelle Vorrichtungen und Verdichten des entstandenen Torfbreies ohne Anwendung von Pressen erhalten werden. Diese Methode wird neuerdings am meisten angewendet, weil sie einen reinen, dichten, gleichförmigen, bei passender Behandlung hinreichend wasserfreien Torf statt des lockeren ungleichmäßigen und feuchten Stech- oder Modeltorfes liefert. Bei diesem Verfahren werden die röhrenförmigen Gefäße des Torfes zerstört, welche mit großer Hartnäckigkeit das Wasser zurückhalten, und in eine breiartige Masse verwandelt, deren tüchtige Durcharbeitung die schwierige und kostspielige Pressung vollständig zu ersetzen scheint, da sich der Torf hierbei auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ seines Volums zusammenzieht. Durch ein förmliches Schlämmen unter bedeutendem Wasserzusatz läßt sich zwar das spec. Gew. des Torfes erhöhen, aber derselbe verliert, ohne daß die Consistenz gewinnt, brennbare Bestandtheile, die Kosten werden erhöht und es ist schwierig, große Massen zu verarbeiten. Auch wird bei Zusatz von nur wenig Wasser während des Durcharbeitens das Trocknen erleichtert, welches man am vortheilhaftesten in bedeckten Räumen und dann künstlich vornimmt. Man unterwirft diesem Verfahren hauptsächlich Torf aus älteren Formationen.

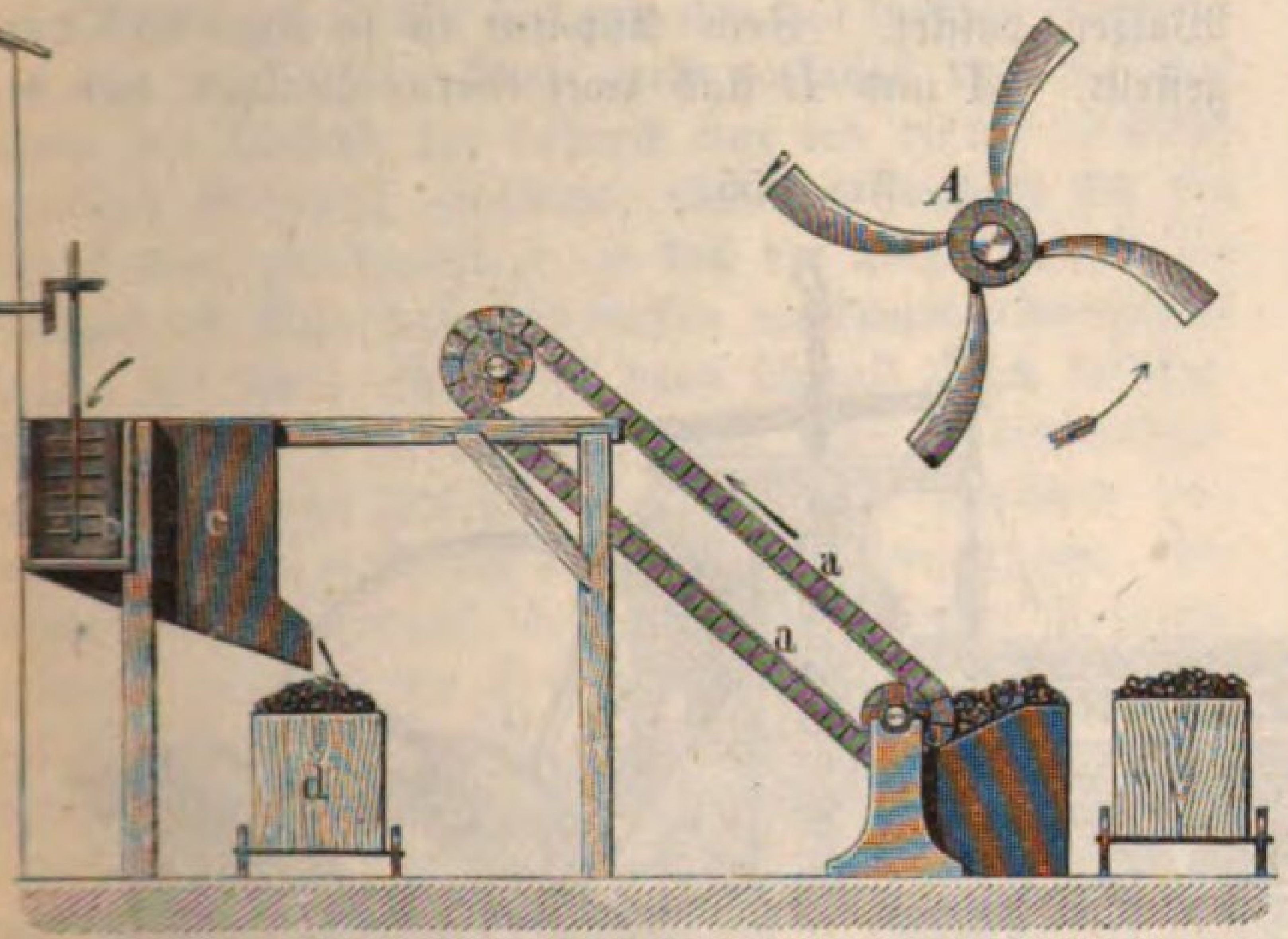
Früher wurde im Haspelmoor in Baiern nach dem älteren Verfahren von Exter Maschinentorf auf die Weise hergestellt, daß man den gestochenen Torf in einer Zerreißmaschine unter Zusatz von viel Wasser in einen Brei verwandelte, diesen in Formgitter strich, die weichen Stücke 3 bis 6 Wochen an der Luft liegen ließ, dann wandte, allmälig in größere Haufen brachte und dann nach hinreichender Trocknung ins Magazin lieferte. Man erhielt zwar bei guter Witterung einen festen, sehr guten Torf, aber das Trocknen dauerte sehr lange und Regengüsse verwuschen leicht die weiche Torfmasse. 100 Cubikf. lufttrockner Torf kommen auf 4 fl. 30 Xr. Nach Challeton bestehen zu Montauger bei Corbeille in Frankreich die Zerkleinerungsmaschinen zunächst aus drei 4 Fuß langen, ringsum mit 4 Zoll langen und $1\frac{1}{2}$ Zoll starken Messern besetzten Walzen von verschiedenem Durchmesser und großer Geschwindigkeit; von diesen Messerwalzen gelangt die zerriebene Masse auf ein rundes Metallsieb mit Bürstenvorrichtung, durch dessen Löcher mittelst eines einfallenden Wasserstrahles der feine Torfschlamm hindurch in einen Kegelapparat fällt, welcher zwei gegen einander wirkende, wie bei Kaffeemühlen angeordnete Kegelflächen mit Stacheln enthält. Die innere convexe Kegelfläche bewegt sich rasch um ihre Achse, die äußere steht fest. Der von diesem Kegelapparat noch weiter aufgeschlossene Schlamm passirt noch mehrere Kufen mit Rührern, in denen sich unter Wasserzufluß die erdigen Bestandtheile absetzen. Ein Paternosterwerk hebt den Schlamm aus den Kufen in 1 bis 2 Fuß hohe Sickerkästen, durch deren Filtervorrichtung und Ritzen das Wasser abläuft. Sobald die Masse die hinreichende Consistenz erhalten hat, theilt man sie durch eine hölzerne Gitterform in Ziegel ab, welche man nach einigem Trocknen an den Rand des Bassins legt und dann allmälig Haufen daraus formirt, welche man durch Strohdecken oder Schilf vor der Sonne schützt, weil sie bei zu raschem oberflächlichen Trocknen bersten. Der trockne Torf enthält 13,82 Proc. Wasser, 11,09 Proc. Asche und 74,99 Proc. Torfmasse; die Schwindung beträgt 84 bis 85 Volumprocente. Aehnliche Methoden, hier und da verbessert, sind zu Rheims, zu St. Jean am Bielsee und zu Friesack an der Berlin-Hamburger Bahn in Ausführung.

*) Exter's altes Verfahren: Vogel, Der Torf, S. 33; Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1859, S. 7 u. 15; Challeton's Methode: Bromeis in Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1858, S. 349; Kuhlmann im polyt. Centralbl. 1856, S. 1250, 1858, S. 482; Meier in Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. II. Bd., Hft. 1 bis 3, 1858; Vogel l. c. S. 41, 86; Hebert's Methode zu Rheims: Vogel l. c. S. 88; Verf. zu Friesack, Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1858, S. 342; Staltacher Verf.: Dingler's polyt. Journ. 52, 272; Polyt. Centralbl. 1860, Nr. 2; Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1859, 448; Tunner's Leoben. Jahrbuch 1861, 11, 72; Verf. zu Lesjöfors: Tunner ebend. Bd. 9; Berg.- u. Hüttenm. Zeitung 1858, S. 7; Weber's Trockenmethode in: Vogel, Der Torf l. c. S. 64.

Vortheilhafter als die vorher beschriebenen Methoden sind die nachstehenden, bei welchen wegen minderen Wasserzusatzes keine eigentliche Schlämmung stattfindet.

Zu Staltach in der Nähe des Stahrnberger Sees bei München kommt der Torf durch ein Paternosterwerk *a* (Fig. 852) in einen verticalen, oben und unten

Fig. 852.



offenen eisernen Zerreißcylinder *b* von 4 Fuß Höhe und 3 Fuß Durchmesser, in welchem sich auf einer verticalen Achse 8 eigenthümlich construirte Messer *A* bewegen, welche die Fasern nöthigenfalls unter Wasserzusatz zerreißen und den Torfbrei am unteren Ende des Cylinders durch einen mit einer Schnauze versehenen Holzkasten *c* in einen darunter befindlichen Rollwagen *d* entlassen. Die schmiedeisernen Messer haben einen dreieckigen Querschnitt und sind auf der convexen Seite mit einer Schneide versehen. Die Maschine verarbeitet in 12 Stunden 4- bis 5000 Cubikf. rohe Torfmasse. Der Torfbrei mit 90 bis 92 Proc. Wasser wird in den 48 Cubikf. haltenden Rollwagen in den Trockenraum gefahren, direct auf die Trockenstellagen ein Holzrahmen mit sieben 7 Zoll breiten, 17 Zoll langen und $5\frac{1}{2}$ Zoll hohen Abtheilungen gestellt, der Torfbrei mit der Hand eingegeben, etwas darauf gedrückt, abgestrichen und das Model abgehoben. Die Ziegel, jeder von $654\frac{1}{2}$ Cubikzoll Inhalt und 18 Pfd. Gewicht, bleiben bei günstiger Witterung 14 Tage, sonst 3 bis 4 Wochen der natürlichen Trocknung überlassen, dann läßt man sie entweder im Freien auf gewöhnliche Weise vollends trocknen oder unterwirft sie einer künstlichen Trocknung in einem gemauerten Gebäude von 120 Fuß Länge und 46 Fuß Breite, an dessen Boden 4 Canalfeuerungen *a* (Fig. 853) von 12 Zoll Quadrat laufen, welche auf 60 Fuß aus einem gemauerten Canal, auf weitere 60 Fuß aus Blechröhren von gleichem Querschnitt bestehen und in eine 12 Zoll weite Esse münden. Die Feuercanäle sind in 2 Zoll Entfernung mit einem gemauerten Mantel *b* umgeben, in welchem in Entfernungen von 10 bis 11 Fuß oberhalb Oeffnungen *c* ausgespart sind, durch welche der heiße Luftstrom in den Trockenraum strömt, während die kalte Luft von unten durch den Mantel durch Röhren *d* eintritt, welche mit der äußeren Luft communiciren. 3 Fuß über dem Boden der Kammer sind zur Abführung der Wasserdämpfe 40 Zinkröhren von 9 Zoll Durchmesser und 6 Fuß von einander außen angebracht. (Weber's combinirte Strahlungs- und Lufttrocknung.) Durch Heizung mittelst Torfkleins, Wurzeln ꝛc. bringt man in der Kammer eine Temperatur von höchstens 50^0 R. hervor, in welcher die 5 Fuß über dem Canalmantel auf einer Bretterstellage aufgestellten Torfziegel (300000 Stück) während 14 Tagen getrocknet werden. Dieselben enthalten im trocknen Zustande 12 Proc. Wasser, schwinden auf $10\frac{1}{2}$ Zoll Länge, $3\frac{1}{4}$ Zoll Breite und $1\frac{3}{4}$ Zoll Dicke, 60 Cubikf. Inhalt und $1\frac{1}{2}$ Pfd. Gewicht, bei 90 Proc. Volumverminderung. Die Ziegel sind sehr fest und consistent, 1 Cubikf. wiegt 28 Pfd. bei 0,5 spec. Gew., während der lufttrockne Torf bei 0,24 spec. Gew. nur 14 Pfd. wiegt. Bei dem Staltacher Verfahren ist man von der Witterung mehr unabhängig, erhält wenig Abfall, kann mit der Arbeit früher beginnen und später aufhören, da die Ziegel gegen Fröste geschützt sind, und ein Hauptvortheil vor der gewöhnlichen Torfwirthschaft liegt noch in der Concentrirung der Arbeit auf einen möglichst beschränkten Raum, weshalb dieses Verfahren zu den vollkommensten der jetzt bekannten Methoden gehört. Man gewinnt auch in künstlichen Torfgruben Schlammtorf, welcher nach hinreichender Abtrocknung durch den senkrechten Stich in Ziegel gestochen wird. Die ganze Einrichtung zur Torfgewinnung ergiebt sich aus nachstehender Fig. 854. *a* Maschinenhaus, *b* Trockenhäuser für Lufttrocknung, *c* Trockenhäuser für künstliche Trocknung, *d* Wohnhaus für Aufseher und Arbeiter, *e* Torffelder, *f* Pferdeeisenbahn, *g* Fahrstraße, *h* künstliche Torfgruben. — Ein ganz ähnliches rationelles Verfahren der Torfpräparation wird nach Tunner zu Lesjöfors in

Fig. 853.

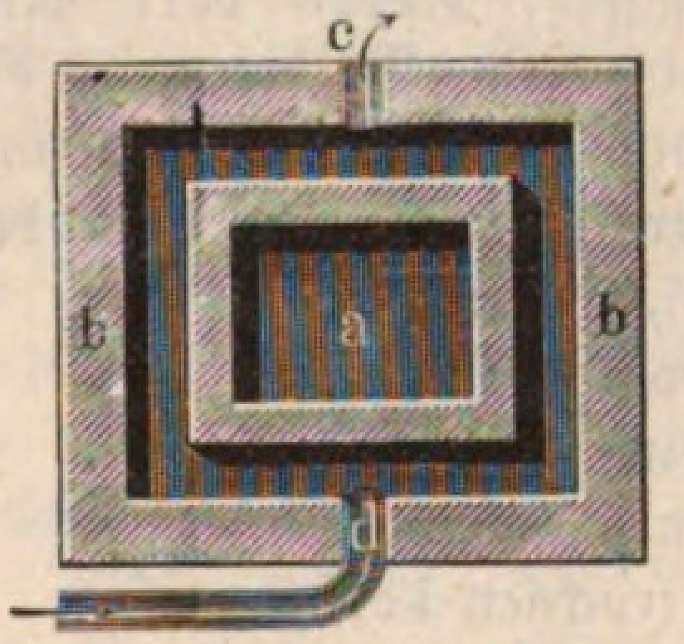
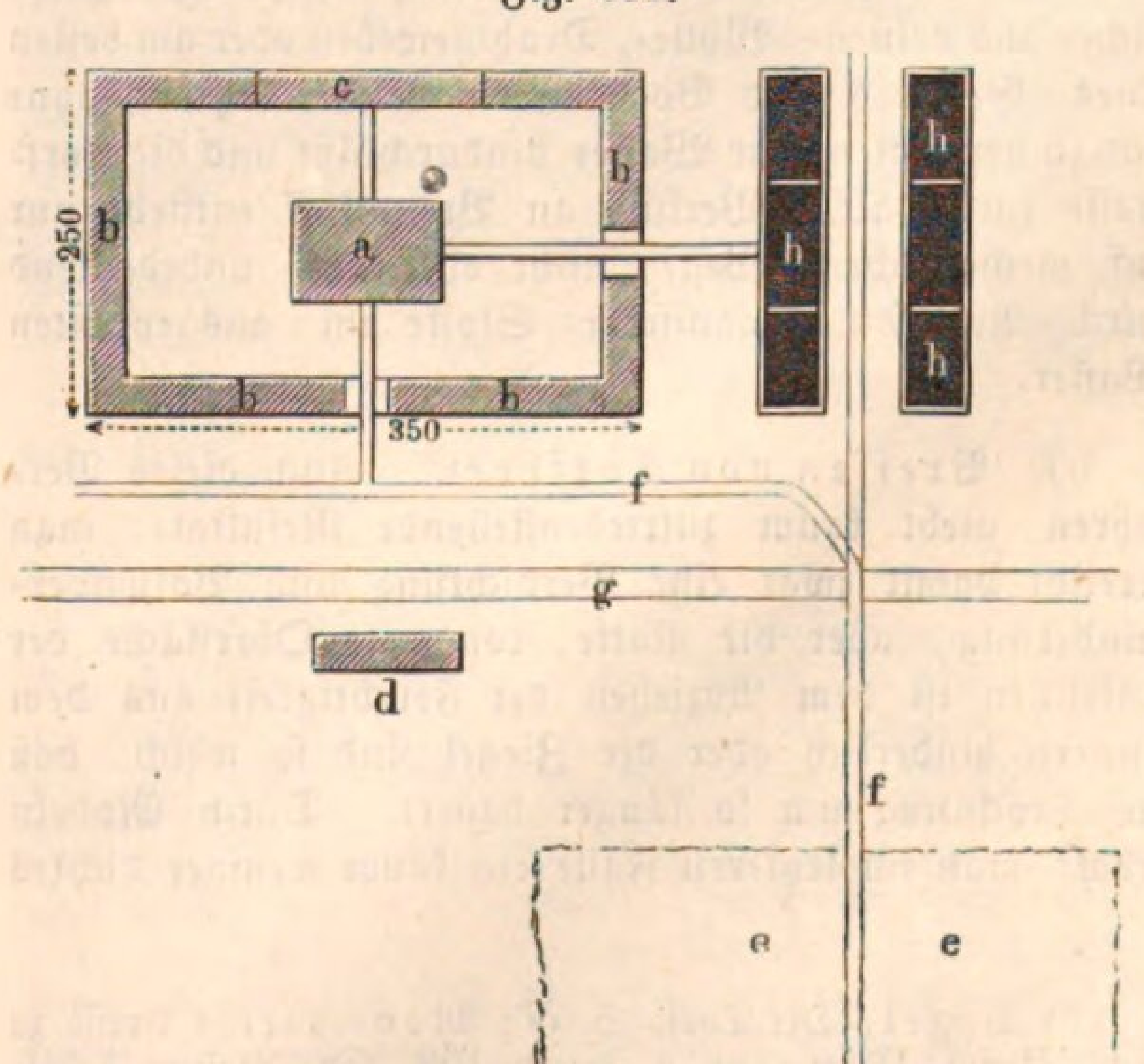


Fig. 854.



Schweden ausgeführt, nur wendet man horizontale Torfmühlen an und trocknet die Ziegel während 2 bis $2\frac{1}{2}$ Tagen in einem continuirlich gehenden Trockenofen.

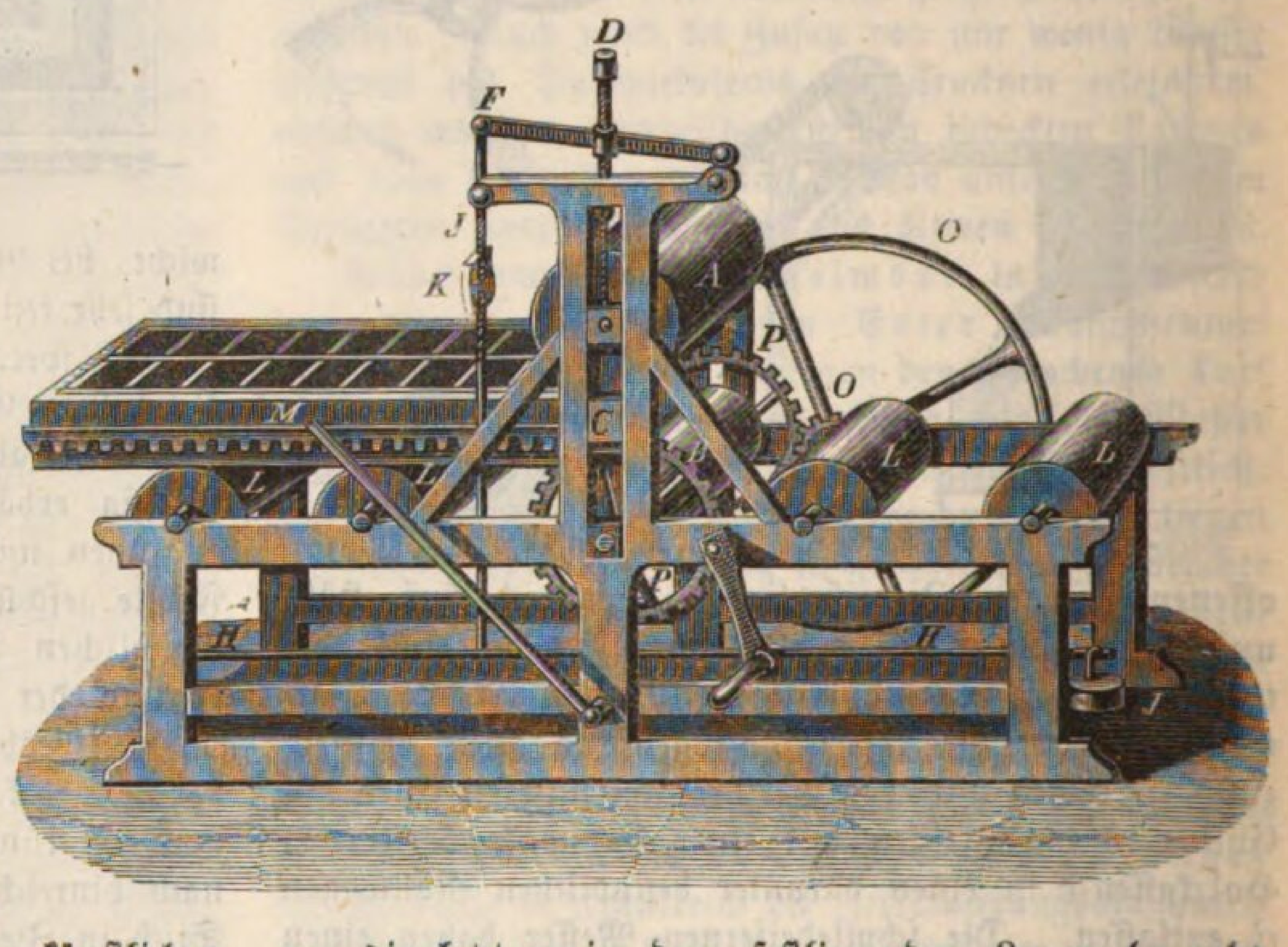
Darstellung von Preßtorf. Durch ein Pressen des Torfes vermindert man das Volum und erleichtert dadurch den Transport, bedarf aber kostspieliger Maschinen, ohne meist eine Erhöhung des Brennwerthes des Torfes gegen guten Bagger-, Model- oder Maschinentorf zu erreichen, weil beim Verbrennen die Luft weniger leicht in das dichtere Material eindringt und bei nicht ganz vorzüglicher Feuerung ein Theil der entwickelten Gase unvollständig verbrennt. Auch zerspringen die Stücke wohl im Feuer. Der Effect des Pressens ist ein verschiedener, je nachdem man frischen Torf oder Torfbrei oder pulverförmigen trocknen Torf preßt.

1) Naßpressen*) und zwar

a) Pressen von frischem Torf. Die hierher gehörigen Methoden haben zeither einen zweifelhaften Effect ergeben, weil der Torf als elastischer Körper das Wasser fest zurückhält und durch Steigerung der Preßkraft die Kosten mehr als im einfachen Verhältniß des ausgepreßten Wasserquantums steigen, der getrocknete gepreßte Torf rascher wieder Wasser anzieht und weniger Consistenz und Homogenität zeigt, als z. B. getrockneter Maschinentorf. Das Verfahren, kaum noch in Anwendung, ist nur auf die verschiedenen Sorten des Fasertorfes anwendbar, in Verbindung mit einer künstlichen Trocknung. Je mehr die Faserform zurücktritt und Schlammzustand eintritt, desto schwieriger wird die Pressung und es bedarf der Anwendung kostspieliger Preßtücher aus Leinen-, Wolle-, Drahtgeweben oder am besten eines Gewebes aus Bockhaaren, welches letztere, ohne sich zu verstopfen, nur Wasser hindurchläßt und die Torfmasse zurückhält. Verlust an Brennstoff entsteht nur auf mechanischem Wege, nicht oder nur unbedeutend durch Auflösen organischer Stoffe im ausgepreßten Wasser.

b) Pressen von Torfbrei. Auch dieses Verfahren giebt kaum zufriedenstellende Resultate; man erreicht damit zwar eine Verdichtung und Volumverminderung, aber die glatte, compacte Oberfläche der Täfelchen ist dem Abziehen der Feuchtigkeit aus dem Innern hinderlich oder die Ziegel sind so weich, daß die Trocknung um so länger dauert. Durch Modeln erhält man im letzteren Falle ein kaum weniger dichtes Material. Die ältesten Versuche, auf diese Weise Preßtorf darzustellen, rühren von Williams her, welcher den in Bastmatten geschlagenen Brei unter einer hydraulischen Presse bis auf $\frac{1}{3}$ verdichtete. Dieses noch mehrfach probirte umständliche Verfahren gab man bald auf und versuchte Pressen mit rotirender Bewegung, wie dies z. B. von Schafhäutl und Stone geschehen. Nach des letzteren Methode geschieht die Verdichtung in einem eisernen Kasten, der zwischen zwei schweren Walzen passirt. Sein Apparat ist in Fig. 855 dargestellt. A und B sind zwei eiserne Walzen, von denen die letztere in dem festliegenden Lager C ruht.

Fig. 855.



D ist eine Stellschraube, mittelst derer die Lage der oberen Walze beliebig erhöht oder erniedrigt werden kann. Diese Schraube bewegt sich in dem Hebel F, dessen Stützpunkt in dem seitwärts liegenden Gerüst ruht; das andere Ende dieses Hebels ist durch die Stangen II mit dem langen Hebel H verbunden. Die Entfernung der beiden Hebel kann durch die Schraube K verkürzt oder verlängert werden. Das Laufgewicht J regulirt den Druck des Hebels H. LL sind Leitrollen, die den Kasten M tragen und ihn zwischen die Walzen A und B bringen. Auf der Achse der letzteren sind zwei Zahnräder befestigt, die durch das Triebwerk in Drehung gesetzt werden. Die Räder PP greifen in zwei Zahnstangen an jeder Seite des Kastens M und schieben diesen vorwärts.

Der Kasten M dient zur Aufnahme des nassen Torfes; er ist an der einen Seite durchlöchert, um das Wasser abfließen zu lassen, und außerdem durch scharfe, messerähnliche Schneiden, die bis ungefähr zur Mitte reichen, in sechszehn gleich große Räume getheilt. Der Torf wird in diesen Kasten möglichst fest eingestampft und dann der Deckel, der ebenfalls mit entsprechenden Schneiden versehen ist, darauf gelegt. Die Länge der Schneiden wird so regulirt, daß die oberen die unteren fast berühren, wenn ein hinreichender Druck gegeben ist.

Die Achse O trägt an der einen Seite ein Schwungrad, an der anderen Seite eine Riemenscheibe, wenn man

*) Vogel, Der Torf, S. 77; Mannhart's Presse zu Schleißheim: Dingler's Journ. 152, 238; Leoben. Jahrb. 1861, Bd. XI, 62; Dingler's Journ. 153, 239; Vers. zu Herwich: Polyt. Centralbl. 1866, Lfrg. 2; Haidinger's Torfpresse in Dingler's Journ. 164, 345; Dullo l. c.; Stöckhardt in Dingler's Journ. 153, 239; Crane's Vers. in Dingler's Journ. 152, 238; Anwendung von Centrifugalkraft: Vogel l. c. S. 82; Polyt. Centralbl. 1861, S. 718.

Dampfkraft zu Verfügung hat, sonst eine Kurbel, und durch diese wird die ganze Maschine in Bewegung gesetzt. Der Hebel *H* kann durch einen anderen starken Hebel, der an dem unteren Theile der Figur sichtbar ist, gehoben und dadurch aller Druck entfernt werden. Dieses geschieht, nachdem der Kasten mit Torf gefüllt und der Deckel aufgelegt ist. Die Maschine wird dann in Bewegung gesetzt und der Kasten bis zwischen die Walzen *A* und *B* gebracht; darauf läßt man den Hebel *H* wirken und übt dadurch eine sehr kräftige Pressung auf den Torf aus. Diese trifft anfangs nur die eine Seite des Deckels, der dadurch eine um 10 bis 15 Grad geneigte Richtung annimmt; allmälig vertheilt sich der Druck aber gleichmäßiger, so daß der Deckel, sobald die Walzen die Mitte desselben treffen, vollkommen horizontal liegt, die ganze Masse ist dann überall gleich belastet. Nachdem der Kasten zwischen den Walzen hindurchgegangen ist, wird der Deckel entfernt, die Torfstücke herausgenommen und eine neue Füllung eingetragen. Die Achse *O* wird darauf in der entgegengesetzten Richtung gedreht, nachdem der Druck entfernt ist, und der Inhalt des Kastens wieder zwischen den Walzen gepreßt. Das fertige Material wird daher an beiden Seiten der Maschine entleert und braucht nur noch getrocknet zu werden, um in den Handel zu kommen.

Eine andere Vorrichtung wurde von Exter eingeführt; dieselbe besteht in einem den Wasserpumpwerken ähnlichen Druckwerke. Dieses nimmt den durch Menschen oder Maschinen entsprechend zerkleinerten Torf auf und fördert ihn durch eine Röhrenleitung zu den Trockenplätzen. Auf diesem Wege wird der Torf zu gleicher Zeit zusammengepreßt. Die Röhren bestehen aus Schläuchen von Hanf- oder Drahtgewebe, welche durch übergeschobene eiserne Ringe entsprechend verstärkt sind. Der Druck, welchem man den Torf in diesen Röhren oder Schläuchen aussetzen will, kann entsprechend verstärkt werden, entweder dadurch, daß man die für den Ausgang der Torfmasse bestimmte Oeffnung während einer Anzahl von Kolbengängen des Druckwerks verschließt, oder dadurch, daß man die Röhren auf eine entsprechende Höhe hinaufführt und so die Masse dem Drucke ihres eigenen Gewichts aussetzt. Die auf diese Weise von der größten Menge des Wassers befreite Substanz tritt alsdann am anderen Ende der Röhrenleitung durch eine Oeffnung von beliebigem Querschnitt heraus und wird daselbst in Stücke geschnitten, welche sofort aufgestapelt werden und rasch trocknen.

Nach einem etwas anderen Princip wirkt die zu Schleißheim in Anwendung gekommene Presse von Mannhart u. Comp. Der rohe Torfbrei wird in einer mit Messern versehenen Zerreißmaschine unter Wasserzusatz in eine homogene Masse verwandelt und zwischen zwei hohlen horizontalen, an der Peripherie aus einem Holzgestelle mit einem Bockhaargewebe siebartig construirten Walzen hindurch gelassen. Man erhält ½ Zoll dicke Lamellen, welche sogleich beim Austritt aus den Walzen durch ein Messer in Soden zerschnitten und diese auf natürlichem oder künstlichem Wege noch weiter getrocknet werden. Die Pressung nach diesem Verfahren ist unvollkommen und das Trocknen hält zu lange auf, in Folge dessen die Walzen mehr Material liefern, als man mit den vorhandenen Mitteln bei der Trocknung bewältigen kann. Außerdem ist die Maschine kostspielig und muß längere Zeit im Jahre stillstehen, weil das Torfgraben nur zur günstigen Jahreszeit geschehen kann.

Ein rationelleres Verfahren wendet man zu Horwich in England an. Der rohe Torf kommt auf eine Mühle, gelangt als Brei auf einem Tuch ohne Ende in eine Formmaschine, aus welcher er als Band ohne Ende hervortritt, welches in Soden zerschnitten wird. Diese gehen auf einem endlosen Tuche in eine mit heißer Luft geheizte Trockenkammer, wo endlose Bänder so arrangirt sind, daß die Torfziegel selbstthätig von einem auf das andere abgelegt und umgewendet werden, in Folge dessen dieselben rasch trocknen. Man stellt daraus Torfkohle her.

Zur Umgehung der Schwierigkeiten des Pressens ist die Centrifugalkraft zur theilweisen Entwässerung und Verdichtung des Torfes empfohlen und auch in Anwendung gebracht, z. B. von Cobbold, Gwynne, Herbert in Rheims u. A. Man erzielte damit zwar rasch eine zur weiteren Behandlung hinreichend compacte Masse, aber man hat bisher noch keine Vorrichtung dieser Art herstellen können, welche ein leichtes Entleeren und rasches Wiederfüllen, sowie ein längeres Arbeiten ohne Verstopfung der Siebe gestattet.

2) Trockenpressen von Torfstaub und zwar:

a) Pressen bei gewöhnlicher Temperatur*). Dieses Verfahren, in Haspelmoor zwischen München und Augsburg von Exter zuerst angewendet, scheint von allen Preßmethoden den Sieg davon getragen zu haben. Das vorherige Trocknen des Torfes in kleinen Stücken oder als Pulver läßt sich vollkommener erreichen, beim Pressen erfolgen sehr glatte, feste Ziegel, welche zur Aufnahme von Feuchtigkeit wenig geneigt sind, das Volum des ursprünglichen Torfes ist bis auf ⅕ gebracht, man kann ohne Verlust an Torfmasse die Torfmoore völlig abbauen, Torfstaub in großen Massen leicht, schnell und billig gewinnen und eine großartige Production ermöglichen, da eine continuirliche Arbeit während des ganzen Jahres möglich ist. Die schwächste Seite des Verfahrens ist der Kostenpunkt und es rentirt das Verfahren nur bei einer nachhaltigen großartigen Erzeugung. Da die Torfziegel sich im Feuer glatt auf einander legen und dadurch der Zug gehemmt wird, so hat man in

*) Haspelmoor: Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1858, S. 295; Vogel l. c. S. 96; Leoben. Jahrb. XI., 63; Schenk zu Schweinsberg l. c. S. 49, 58; Kolbermoor: Polyt. Centralbl. 1861, S. 87, 475; Versmann, Herstellung von condensirtem Torf, Hannover 1862; Leo's Verfahren in Dingler's Journ. 153, 68; 158, 436; Verfahren in Irland nach Resneton in Dingler's Journ. 167, 468; Dullo l. c., auch Dingler's Journ. 172, 331; Kuhlmann in Dingler's Journ. 154, 343; Bromeis, Die neuesten Methoden der Aufbereitung und Verdichtung des Torfs, Berlin 1859; Türrschmidt, Ueber Torffabrikation, Berlin 1859; Schlickeysen, Ueber die Fabrikation von Preßtorf durch die Patent-Universalziegel- und Torfpresse, Berlin 1864; Dingler's Journ. 168, 156; Leo, Die Compression des Torfes und der Braunkohle, Prag 1864; Verfahren zu Derrylea in Polyt. Centralbl. 1866, S. 721; Verfahren zu Neustadt nach Langenheim in Berggeist 1860, Nr. 20.

der Torfanstalt bei Kolbermoor die zweckmäßigere Kugelform gewählt.

Das Verfahren im Haspelmoor ist kurz folgendes: Nachdem das Torffeld sorgfältig abgeräumt und gehörig entwässert, so wird dasselbe mit einem Eisenbahnnetze belegt und der Torf systematisch 2 bis 3 Zoll tief aufgepflügt, wobei der Pflug durch eine locomobile Dampfmaschine bewegt wird. Man wendet den Torfstaub sogleich in kurzen Zwischenräumen mit gewöhnlichen Harken, wie das Heu, 2 bis 3 Mal um, zerschlägt und arbeitet die knolligen Massen aus, bringt den trockner gewordenen Torf auf Häufchen, dann zu langen Streifen längs der Eisenbahn und schafft ihn in Waggons in die Vorrathskammern, was bei Sonnenschein nach 2 bis 3 Stunden geschehen kann, wo dann der Torf noch 30 bis 40 Proc. Wasser enthält und sich nicht mehr ballen läßt. Bei ungünstiger Witterung dauert das Trocknen 4 bis 6 Tage. Aus den Magazinen gelangt der Torfstaub per Eisenbahn in das Maschinenhaus, wo er durch ein Paternosterwerk mit Blechgefäßen auf eine höhere Etage gehoben wird, daselbst in einen Kasten und von diesem in zwei etwas geneigt liegende 6 Fuß lange und $2\frac{1}{2}$ Fuß im Durchmesser haltende Cylinder fällt, welche unten und oben offen sind, an den Peripherien nur aus feinem Drahtgeflecht mit achteckigem Querschnitte zur Separation des Torfstaubes bestehen und sich um ihre Achse bewegen. Das Feine fällt durch die Löcher in einen horizontalen offenen Halbcylinder, aus welchem es als feiner ziemlich gleichförmiger Staub continuirlich mittelst Blechspiralen in den durch Dampf geheizten Trockenapparat geschafft wird. Die Siebgröbe fällt aus dem Drahtcylinder in eine Lutte, wo von sie durch eine Spirale wegtransportirt und gesondert aufgestürzt wird und zum Heizen der Dampfmaschine dient. Der unter dem Cylinder befindliche Trockenapparat besteht aus sechs etagenförmig neben einander liegenden mit Dampf geheizten Blechkästen, in welchen der Torfstaub von 120 Blechspiralen unter stetem Aufrütteln fortgeschoben wird, bis er von der letzten Etage aus nach Zurücklegung eines Weges von 192 Fuß während einer Stunde bei 50 bis 60° C. in 4 schiefe Lutten vertheilt wird und durch diese mittelst verticaler Trichter gleich in die Pressen fällt. In 24 Stunden können 60000 Cubikf. heißer Torfstaub zu den Pressen geliefert werden. Die nebenstehenden Fig. 856 und 857 verdeutlichen den 35 Fuß langen, 15 Fuß breiten und 14 Fuß hohen Trockenofen mit den 2 Fuß von einander entfernten Etagen. *a* Lutte zum Einfallen des Torfstaubes, *b* Spiralen, *c* Böden, aus 2 Zoll weiten Eisenkästen bestehend, in denen Dampf circulirt, *d* 1 Fuß weite Löcher, *e* zur Presse führender Canal, *f* Canäle, in denen heiße Gase den Trockenraum umspielen, *g* Röhren zum Entweichen des Dampfes. Durch die Einwirkung der höheren Temperatur des Dampfes soll nicht nur eine Trocknung, sondern auch eine theilweise Erweichung der harzigen Bestandtheile des Torfs erreicht werden, welche das Cement für die Pressung bilden. Diese geschieht mittelst einfach wirkender Excentrikpressen von 12 bis 15 Pferdekräften Gesammtkraft. Der vor der Presse auf einer Welle befindliche Excenter (Fig. 858) greift mittelst zweier zu beiden Seiten der Presse herlaufender Zugstangen bei *a* ein und bewegt den Stempel *b*, welcher den aus *c* herabfallenden Torfstaub unter dem festzuschraubenden Deckel *d* zusammenpreßt und die $8\frac{1}{4}$ Zoll langen, 3 Zoll breiten und 11 Linien dicken Soden *e* in die Rinne *f* treibt, wo dieselben dann den beim Pressen erforderlichen Widerstand leisten. Die Ziegel enthalten etwa 24 Cubikzoll Torfmasse und wiegen einige 30 Loth bei 1,2 spec. Gew., 7 bis 8 Proc. Asche und 10 bis 12 Proc. Wasser. Jede Presse macht 44 Stempelhübe pro Minute. Die Jahreserzeugung beträgt etwa 200000 Ctnr. oder 20 Millionen Stück. 1 Ctnr. kommt auf 35 Xr. österr. und wird zu 47 Xr. österr. verkauft. — Auf dem Torfwerk Kolbermoor bei Rosenheim in Südbaiern findet ein ganz ähnlicher Proceß Statt. 1 Kilogr. Preßtorf bildet 6,19 Kilogr. Wasserdampf von 150°, verdunstet 6,34 Kilogr. Wasser und reducirt 17,76 Th. Blei. — Versmann trocknet zunächst den Torf etwas durch Pressen und dadurch, daß er denselben auf endlosem Band mehrmals durch einen Trockenraum gehen läßt, und zerreibt dann die Masse in einem durchlöcherten Trichter mittelst eines in demselben umlaufenden Schraubenmesserkegels. Die durch die Löcher nach

Fig. 856.

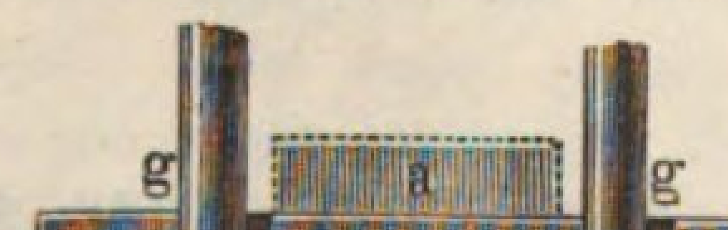


Fig. 857.

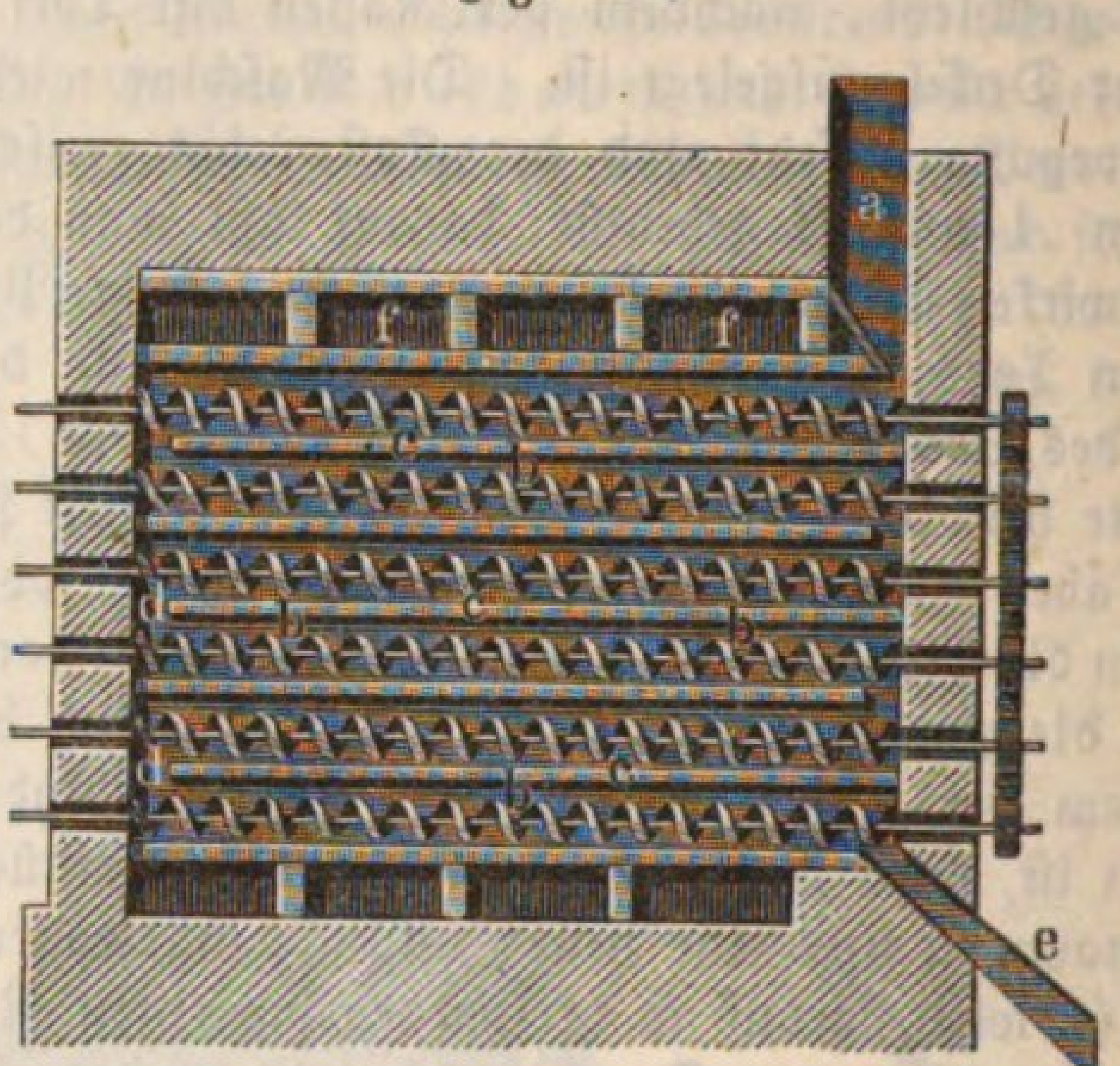
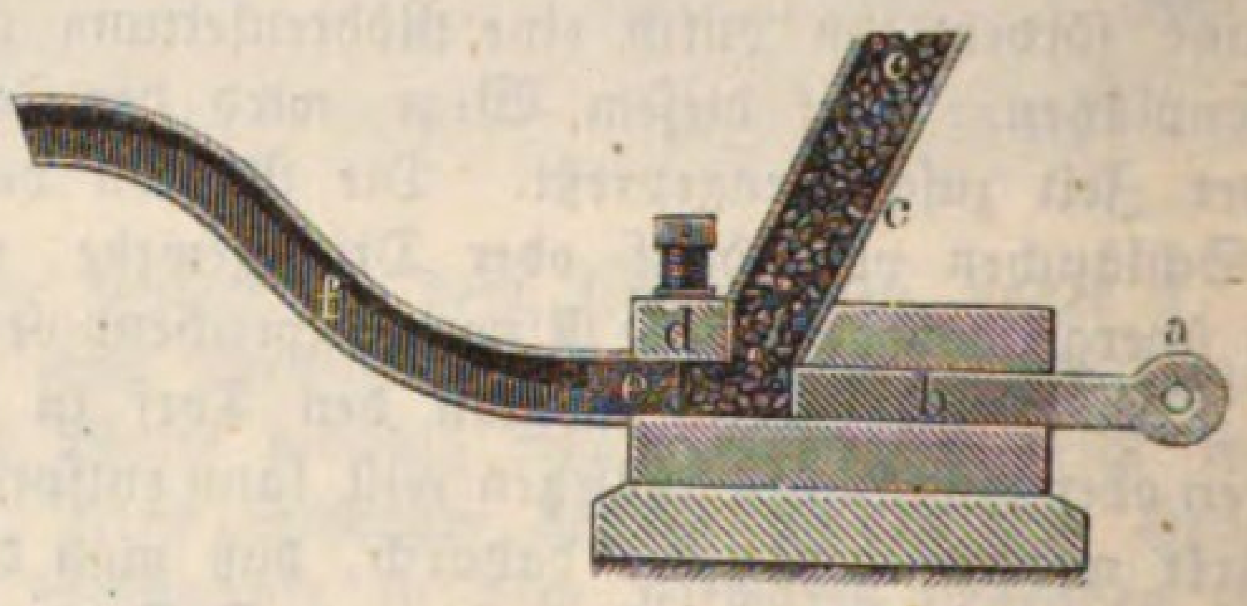


Fig. 858.



außen getriebene Torfmasse kommt in die Formmaschine, worauf die Torfstücke in Trockenhäusern erst durch feuchte Wärme, dann durch trockne Wärme von ihrem Wasser befreit werden. Nach Dullo steht Versmann's Trichterapparat der Schlickeysen'schen Maschine hinsichtlich des Zeit- und Kostenaufwandes nach und die Messer in letzterer werden weniger leicht durch Steine oder grobe Wurzeln verletzt. Dagegen empfehlen sich die Versmann'schen Trockenhäuser, welche zweckmäßig mit Schlickeysen's Torfschneider zu combiniren sein möchten. Der Weber'sche Torfschneider zu Staltach erfordert einen nicht unbedeutenden Wasserzusatz. Die Schlickeysen'sche Maschine mahlt, mengt und preßt den Torf. — Leo preßt in Lithauen den aufgepflügten und durch öfteres Wenden zerkleinten und lufttrocken gemachten Torf in gußeisernen Formen mittelst 2 Ctnr. schwerer Rammen.

b) Pressen bei höherer Temperatur. Gwynne*) läßt den nach Challeton's Methode (S. 236) zerkleinten Torf mehrere Trockencylinder passiren und preßt ihn dann in durch Wasserdampf erhitzten Hohlformen, wobei die bituminösen oder theerartigen Bestandtheile ein kräftiges Bindemittel abgeben sollen. Die sehr festen Ziegel haben 1,4 spec. Gew. und 1 engl. Cubikfuß wiegt etwa 71 Pfd. Das Product ist gut, aber kostspielig.

Werth des Torfes. Dieser hängt hauptsächlich ab von der Zusammensetzung der organischen Torfsubstanz, dem Aschen- und Wassergehalt und von der Dichtigkeit.

Chemische Zusammensetzung des Torfes**). Die Elementarzusammensetzung des Torfes ist je nach der geringeren oder weiter fortgeschrittenen Umwandlung der den Torf bildenden Vegetabilien eine sehr wechselnde. Nach Scheerer besteht die feste Torfmasse durchschnittlich aus 60,63 Proc. Kohlenstoff, 6,04 Proc. Wasserstoff und 33,32 Proc. Sauerstoff oder, wenn man sich allen Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden denkt, aus 60 Proc. Kohlenstoff, 2 Proc. Wasserstoff und 38 Proc. chemisch gebundenem Wasser. Ohne Berücksichtigung des Aschengehalts hat der lufttrockne Torf nach Scheerer nachstehende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	45,0
Wasserstoff	1,5
Chemisch gebundenes Wasser	28,5
Hygroskopisches Wasser	25,0
	100,0

Nach Knapp:

Kohlenstoff	44,5
Wasserstoff	4,5
Sauer- und Stickstoff	26,2
Asche	8,5
Wasser	16,0

Der in den Torfsorten gefundene Stickstoffgehalt von 0,6 bis 6,33 Proc. der Trockensubstanz (durchschnittlich 1,5 Proc.) rührt wegen der bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Torfs hauptsächlich von aus der Luft absorbirbarem Ammoniak, auch wohl von eingemengten thierischen Substanzen her. Ueber die näheren Bestandtheile des Torfes sind die Angaben noch unsicher und unvollkommen. Die Untersuchungen von Sprengel, Wiegmann, Hermann, Mulder, Soubeiran, Frémy, Hoffmann, Websky u. A.*) ergeben darin eine Reihe sogenannter Huminkörper und verschiedene Harze. Nach Marsilly verliert vollkommen lufttrockner Torf in Vacuum 2 bis 7 Proc. Wasser, im Wasserbade bei 100° C. 12 bis 20 Proc., bei 120° beginnt die Zersetzung und bei 200° entzündet er sich. In wiefern die Zusammensetzung des Torfes nach Ursprung, Alter und Beschaffenheit variirt, erweisen die nachstehenden Analysen:

*) Dingler's Journ. 137, 432.

**) Wiegmann l. c. S. 46; Hermann in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165.

*) Mulder, Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 16, 495; 17, 444; Soubeiran in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 50, 291, 415; Frémy in Compt. rend. Tom. 52, S. 114; Marsilly im chem. Centralbl. 1858, 734; Hoffmann in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 88, 206; Kiehn, Feichtinger und Buller im Baier. Kunst- u. Gewerbebl. 1863, 206; Kane in Percy-Knapp's Metall. 1, 78; Regnault in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 13, 160; Walz in Jahresber. f. pr. Pharm. 22, 275; Baer im Arch. d. Pharm. 56, 19; Breuninger in Poggendorff's Handwörterb. 1861. 8, 942; Neßler u. Petersen in Henneberg's landwirthsch. Jahresber. f. 1857 bis 1861, 201; Jaeckel im Arch. d. Pharm. 70, 272; Websky in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 92, 65; Kraut in Dingler's Journ. 151, 112; Schwarz im Polyt. Centralbl. 1861, 476.

Torf von	100 Th. trockner Torf enthalten: Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Wassergehalt des lufttr. Torfes.	Spec. Gew.	Eigenschaften des Torfes.	Beobachter.
1. Cappoge, Irland	51,05	6,85	39,55		2,55	10	—	—	Kane.
2. Kulbeggen, „	61,04	6,67	30,46		1,83		—	—	„
3. Philipstown, „	58,69	6,97	1,45	32,88	1,99	bis	0,405	Blaßrothbraun, mit Wurzeln.	„
4. Wood of Allen, Irland	61,02	5,77	0,81	32,40	7,90	25Prc.	0,639b. 0,672	Tiefschwarzbraun, fest und dicht.	„
5. Vulcaire bei Abbeville	57,03	5,63	2,09	29,67	5,58	—	—	Dunkelbraun ohne Pflanzenerde.	Regnault.
6. Long „ „	58,09	5,93	31,77		4,61	—	—	Desgl.	„
7. Framont	57,79	6,11	30,37		5,33	—	—	Weniger vollständig zersetzt als Nr. 6 u. 7.	„
8. Rammstein, Rheinpfalz	62,15	6,29	1,66	27,20	2,70	16,7	—	Fest und dicht ohne Pflanzenerde.	Walz.
9. Steinwenden, „	57,50	6,90	1,75	31,81	2,04	16,0	—	Etwas leichter.	„
10. Niedermoor, „	47,90	5,8	42,80		3,50	17,0	—	Leichte Filzmasse.	„
11. Preußen	50,13b. 55,01	4,20 b. 5,36	31,44 bis 35,24		8,20 b. 21,17	15,17b. 21,7	—	—	Baër.
12. Friesland	57,16	5,65	33,39		3,80	—	—	Dicht.	Mulder.
13. „	59,86	5,52	33,71		0,91	—	—	Leicht.	„
14. Holland	50,85	4,64	30,25		14,25	—	—	—	„
15. Bremen	57,84	5,85	0,95	32,76	2,6	—	—	Schwarzbraun, dicht und schwer.	Breuninger.
16. „	57,03	5,56	1,67	34,15	1,57	—	—	Desgl.	„
17. Schopfloch, Würtemb.	53,59	5,60	2,71	30,32	8,10	20	—	Braunschwarz u. dicht, unterste Schicht.	„
18. Sindelfingen, „	45,44	5,28	1,46	26,21	21,60	18	—	Desgl. mittlere Sch.	„
19. Baden	46,75b. 60,79	3,57 b. 7,01	0,67 b. 6,33?	25,87b. 49,01	0,89 b. 14,76	11,77b. 18,55	—	—	Neßler u. Petersen.
20. Berlin, Havelnieder..	56,43	5,32	38,35		9,86	17,63	aschen-	Schwer, dicht, braun.	Jaekel.
21. „ „ ..	53,51	5,90	40,59		6,60	19,32	frei	Leicht, locker, rothbr.	„
22. Hamburg, Moor.....	57,20	5,32	37,56		2,31	18,83	berechn.	Schwer.	„
23. Grunewald	49,88	6,5	1,16	42,42	3,72	—	—	—	Websky.
24. Harz	50,86	5,80	0,77	42,7	0,57	—	—	—	„
25. „	62,54	6,81	1,41	29,24	1,09	—	—	—	„
26. Linum	59,47	6,52	2,51	31,51	18,53	—	—	—	„
27. Hundsmühl	59,70	5,70	1,56	33,04	2,92	—	—	—	„
28. Haspelmoor	58,93	5,72	35,35		8,43	15,50	aschen-frei ber.	Preßtorf.	Kraut.
29. Neustädter Hütte.....	59,61	5,43	31,64		3,32	10,31	—	Desgl.	„
30. Mactanger	54,01	4,84	28,56		12,59	17,11	—	Präpar. Torf nach Challeton.	„
31. Neuchatel	46,78	4,38	28,56		20,28	15,72	—	Desgl.	„
32. Kolbermoor	58,51	6,17	35,32		4,21	15,50	aschen-frei ber.	Preßtorf.	Wagner.

Aschengehalt des Torfes. Der Aschengehalt*) wächst mit der fortschreitenden Zersetzung des Torfes, wie die Untersuchungen von Vohl und Petzholdt ergeben haben, variirt zwischen 0,5 bis 20 Proc. und kann auf 60 Proc. und mehr steigen, wenn sich mineralische Stoffe, Schlamm, im Moor mechanisch abgesetzt haben. Der Procentgehalt verschiedener Torfsorten an Asche ergiebt sich aus nachstehender Zusammenstellung:

*) Vohl in Ann. d. Chem. u. Pharm. 109, 185; Petzholdt in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 83, 1; 86, 471; Websky l. c.; Feistl im Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. IV., 152; A. Müller in Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1861, 22; im Uebrigen Poggendorff's Handwörterb. VIII., 948.

Torfart.	Asche.	Beobachter.
Dichter, schwarzer Torf von Neumünster	2,2	Suersen.
„ „ „ „ Sindelfingen	7,2	Schübler.
Brauner, lockerer Torf von Schwenningen	2,3	Schübler.
Sehr alter Torf von Vulcaire bei Abbeville	5,58	Regnault.
„ „ „ „ Long „ „	4,61	Regnault.
Weniger alter Torf von Champ de Feu	5,35	Regnault.
Bei Berlin erste Lage	9,23	Achard.
„ „ zweite Lage	10,2	Achard.
„ „ dritte Lage	11,3	Achard.
Alter, schwarzer Torf von Möglin	14,4	Einhof.
Junger, brauner „ „ „	14,4	Einhof.
Moor im Eichsfelde, erste Sorte	21,5	Buchholz.
„ „ „ zweite „	23,0	Buchholz.
„ „ „ dritte „	30,5	Buchholz.
„ „ „ vierte „	30,0	Buchholz.
41 verschiedene Sorten aus dem Erzgebirge	1 bis 24	Winkler.
3 „ „ „ Friesland und Holland	4,61 „ 5,58	Mulder.
27 „ „ „ dem Moor bei Allen in Irland	1,120 bis 7,898 Durchschnitt 2,62	Kane und Sullivan.
3 „ „ von Tuam, Westküste von Irland	3,695 bis 4,819 Durchschnitt 4,545	Ronalds.
9 „ „ vom Schnaditzer Moor, bei Schwemsal	5,300 bis 37,10 Durchschnitt 18,47	Wellner.
243 „ „ aus Hannover	0,5 bis 50	Karmarsch.
Rasentorf	1,5 selten bis 5	Karmarsch.
Junger brauner Torf	0,5 bis 14 „ 50	Karmarsch.
Erdtorf	1,25 bis 39	Karmarsch.
Pechtorf	1,2 bis 8	Karmarsch.

Die Asche ist gewöhnlich pulverig, bald weiß und weißgrau oder rostgelb und enthält Silicate von Thonerde, Kalkerde und Eisenoxyd, Kalkerde und Magnesia in kaustischem Zustande, schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk und geringe Mengen Phosphorsäure und Alkalien (S. 226). Der Schwefel ist theilweise an Kalk gebunden, theils als Schwefeleisen vorhanden. Der Kieselsäuregehalt variirt nach Vogel von einigen Procenten bis 30 Proc. und darüber, kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk zwischen 20 bis 45 Proc. und geht selten bis unter 8 Proc. herunter, Magnesiagehalt 1 bis 10, selten bis 15 Proc., Thonerde 0,2 bis 5 Proc., Eisenoxyd bis 30 Proc., Phosphorsäure bis 2,5, selten bis 7 Proc. und mehr, Alkalien Spuren bis 3 Proc. Einhof fand in einer Asche 15 Proc. phosphorsauren Kalk, Schübler sogar 34 Proc. phosphorsaure Salze in der von Schwenningen. Das Nähere ergeben nachstehende Analysen:

Irische Torfsorten nach Kane und Sullivan.

Irische Torfsorten.	I.	II.	III	IV.	V.	VI.	VII.
Spec. Gew.	0,297	0,405	0,669	0,450	0,351	0,661	0,335
Kali	0,362	1,323	0,461	0,401	0,221	0,198	0,491
Natron	1,427	1,902	1,399	1,330	0,712	0,590	1,670
Kalk	26,113	36,496	40,920	37,873	33,240	25,680	33,037
Magnesia	3,392	7,634	1,611	5,127	1,904	1,207	7,523
Thonerde	4,180	5,411	3,793	0,271	0,240	0,371	1,686
Eisenoxyd	11,591	15,608	15,969	14,802	12,760	18,746	13,281
Phosphorsäure	1,461	2,571	1,406	1,257	1,222	0,874	1,438
Schwefelsäure	12,403	14,092	14,507	11,814	21,470	23,630	20,076
Chlorwasserstoff	1,568	1,482	0,983	1,367	0,840	0,622	1,747
In Säuren lösliche Kieselerde	0,980	3,595	1,111	1,002	1,672	0,896	2,148
In Säuren unlösliche Kieselerde und Sand	22,519	2,168	2,107	4,722	13,147	14,430	7,683
Kohlensäure	13,695	7,761	15,040	19,722	12,060	14,430	8,340
Summa	99,691	100,043	99,307	99,688	99,488	99,654	99,120

Irische Torfsorten nach Kane und Sullivan.

(Fortsetzung.)

Irische Torfsorten.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Spec. Gew.	0,476	0,655	0,434	0,984	0,681	0,523	0,274
Kali	0,211	0,247	0,641	0,347	0,181	0,291	0,966
Natron	0,651	0,496	1,875	0,679	0,550	0,586	1,038
Kalk	29,716	24,944	22,702	45,581	29,323	38,692	35,113
Magnesia	1,204	1,285	6,809	1,256	3,425	2,372	4,687
Thonerde	0,298	0,360	1,109	0,129	0,672	0,408	1,627
Eisenoxyd	20,372	19,405	29,854	15,974	19,095	15,537	14,322
Phosphorsäure	1,066	0,242	2,049	0,188	0,975	0,878	0,828
Schwefelsäure	22,664	10,742	16,381	44,371	16,238	14,822	25,409
Chlorwasserstoff	0,439	0,335	1,591	0,337	0,636	0,657	1,090
In Säuren lösliche Kieselerde	0,645	1,082	0,737	1,043	3,255	5,808	5,607
In Säuren unlösliche Kieselerde und Sand	11,180	26,789	14,505	2,653	8,884	14,181	4,340
Kohlensäure	10,782	13,890	1,470	16,120	15,984	5,842	5,003
Summa	99,228	98,817	99,693	98,678	99,218	100,074	100,030

Irische Torfsorten.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.	XXI.
Spec. Gew.	0,394	0,437	0,323	0,924	1,058	0,481	0,629
Kali	0,407	0,665	0,668	0,280	0,744	1,667	0,271
Natron	2,074	2,605	1,709	2,180	0,704	2,823	1,491
Kalk	33,397	33,554	31,553	30,744	40,623	20,907	13,667
Magnesia	11,293	9,229	9,439	9,237	4,352	15,252	16,994
Thonerde	1,627	0,677	1,707	2,027	1,671	2,034	0,259
Eisenoxyd	18,500	18,366	6,012	19,797	10,368	17,040	26,644
Phosphorsäure	0,744	1,300	1,286	1,290	1,114	1,447	1,339
Schwefelsäure	13,550	23,505	25,602	20,857	24,208	23,375	22,691
Chlorwasserstoff	2,804	3,263	0,698	3,128	1,052	1,424	1,180
In Säuren lösliche Kieselerde	5,998	4,449	5,159	3,096	6,317	6,634	2,719
In Säuren unlösliche Kieselerde und Sand	6,593	3,040	6,282	3,163	3,710	10,682	11,673
Kohlensäure	3,006	—	9,864	3,570	4,981	6,721	—
Summa	99,993	99,653	99,979	99,369	99,844	100,006	98,964

Irische Torfsorten.	XXII.	XXIII.	XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.
Spec. Gew.	0,280	0,546	0,855	0,402	0,441	0,858
Kali	0,146	0,247	0,219	0,370	0,028	0,158
Natron	0,466	1,150	0,855	2,628	2,832	0,527
Kalk	8,492	22,332	40,079	27,732	26,551	12,432
Magnesia	4,702	5,608	4,035	6,875	12,580	3,095
Thonerde	10,705	0,932	0,895	1,521	3,298	5,991
Eisenoxyd	15,052	29,970	14,160	7,451	12,116	30,725
Phosphorsäure	1,557	0,699	0,632	1,670	2,022	0,526
Schwefelsäure	13,974	31,612	22,295	20,389	22,401	14,518
Chlorwasserstoff	0,196	0,993	0,781	2,932	2,581	0,151
In Säuren lösliche Kieselerde	12,476	2,751	1,295	7,709	5,474	9,101
In Säuren unlösliche Kieselerde und Sand	31,198	3,775	5,496	10,088	17,711	22,721
Kohlensäure	—	—	9,101	10,460	1,220	—
Summa	98,928	100,069	99,843	99,825	98,751	99,945

I. Leichter, schwammiger Torf, obere Lage, von röthlich-brauner Farbe, fast gänzlich aus Sphagnum von dem die einzelnen Individuen noch deut- sind. Aus der Gegend von Monas-

II. Leichter Torf, von der Oberfläche des Moore kleine Erikenwurzeln und Blätter von Carex und ve schiedene Grasarten enthaltend, aus dem Moun Lucus-Moore bei Philipstown, King County.

III. Dichterer Torf, von röthlich-brauner Farbe, in dem die Structur des Mooses noch deutlich wahrgenommen werden kann. Vom selben Fundorte wie Nr. II.

IV. Leichter, röthlich-brauner, faseriger Moostorf, in dem das Sphagnum fast unverändert ist, mit Blättern von Carex und anderen Pflanzen und Wurzeln der Species Erica. Von Twickneoin, Kildare.

V. Obere Schicht eines fasefigen rothen Torfes, gänzlich aus Sphagnum, Hypnum und anderen Moosen bestehend. Von der Derrymullen-Station der irischen Verbesserungs-Gesellschaft — Irish Amelioration Society.

VI. Dichter braunschwarzer Torf, in welchem die organische Structur fast gänzlich untergegangen ist; es finden sich nur einzelne Blätter von Carex und Gräsern, manchmal Zweige von Haselnuß und Birken. Vom Wood of Allen, am großen Timahoe-Moore.

VII. Leichter Torf der oberen Lage, von gelblich-brauner Farbe, vom Wood of Allen. Die Substanz ist sehr porös und faserig, Sphagnum und Hypnum sind deutlich darin zu erkennen.

VIII. Mittlere Lage desselben Moores, von dunkelröthlicher Farbe. Die Masse ist ziemlich compact, aber faserig; die Structur des Mooses ist kaum mehr darin wahrzunehmen. Es finden sich nur einzelne Eriken-wurzeln und kleine Hasel- und Ellernzweige, mit Fichtenschuppen.

IX. Untere Lage von derselben Localität. Diese Varietät ist compact und dicht, von tief schwarzbrauner Farbe, mit fast vollkommen muschligem Bruch, beim Reiben Pechglanz annehmend. Alles Vegetabilische ist fast gänzlich zerstört.

X. Guter fester Torf von schwarzbrauner Farbe, fast gänzlich aus Moos bestehend, mit einer Anzahl von Wurzeln von Erica und Carex. Findet sich im Riversdale-Moore bei Kimegad und wird namentlich in Dublin als Brennstoff benutzt.

XI. Pechtorf von demselben Fundorte wie in Nr X. Außerordentlich hart und fest, mit fast gänzlich zerstörter vegetabilischer Structur, auf dem muschligen Bruche harzartigen Glanz zeigend. Einschlüsse von Kieferschuppen, Ellern- und Birkenzweigen u. s. w. Werthvolles Brennmaterial.

XII. Sehr dichter, dunkler, röthlich-brauner Torf von Anadruce und Eloncrem am Royal-Canal. Die vegetabilische Structur ist nur noch an einzelnen Stellen wahrnehmbar.

XIII. Ziemlich dichter Torf, von röthlich-brauner Farbe und dichtem Gefüge, aus den Mooren von Rathconnel, Woon Down und Great Down bei Mullingar. Sphagnum ist kaum darin zu erkennen, dagegen kommen Wurzeln und Stämme von Eriken sehr wohl erhalten darin vor.

XIV. Obere Schicht eines faserigen Torfes aus der Nähe von Banagher. Schwammige Masse von gelblich-rother Farbe, fast gänzlich aus unverändertem Sphagnum bestehend, mit einzelnen Wurzeln von Carex, Erica u. s. w.

XV. Ziemlich dichter Torf, von röthlich-brauner Farbe, vom selben Fundorte wie der vorhergehende. Die vegetabilische Structur ist noch wahrnehmbar, ohne indessen mit bloßem Auge genau bestimmt werden zu können. Scheint größtentheils aus Moosen zu bestehen, mit einzelnen Erikenwurzeln.

XVI. Dichterer Torf wie der vorhergehende, von derselben Localität. Die Hauptbestandtheile sind nicht mehr zu erkennen, obgleich die organische Structur sichtbar ist. Mit vielen Wurzeln und Blättern von Carex.

XVII. Leichter Torf, von röthlich-brauner Farbe. Obere Schicht der Moore von Clonfert und Kilmore, an der Mündung des Suck bei Banagher. Schwammige Masse, aus fast unverändertem Sphagnum, mit einzelnen Stämmen und Wurzeln der Eriken bestehend.

XVIII. Torf von derselben Gegend. Ziemlich dicht, aber faserig, vom Hell-Röthlichbraunen ins Schwarze übergehend.

XIX. Außerordentlich dichter Torf mit erdigem, muschligem Bruch von Athlone-Moore. An den meisten Stellen ist aller Organismus völlig zerstört. Es zeigen sich nur ab und an Ueberbleibsel von Carex, Gräsern, Eriken u. s. w.

XX. Ziemlich fester Torf, in dem keine Moose entdeckt werden können, der aber reich an Ueberresten von Carex, Erica, Gräsern u. s. w. ist. Von den Curragh- oder Clonbourne-Mooren bei der Shannon-Brücke.

XXI. Dichter Torf von röthlich-brauner Farbe aus Mooren von den Ufern des Shannon. Vermoderte Reste von Carex und Gräsern können deutlich wahrgenommen werden. Sphagnum ist kaum zu erkennen. Dient als Brennmaterial für Dampfschiffe.

XXII. Leichter faseriger Torf, von röthlich-brauner Farbe, der augenscheinlich aus sehr vielen verschiedenen Pflanzen gebildet ist. Die Structur des Mooses ist deutlich erhalten. Mit Sphagnum und Hypnum, Gräsern, Carex, Eriken, Birkenrinde, Ellernzweigen. Vom selben Fundorte wie XXI.

XXIII. Sehr dichter Torf von schwarzbrauner Farbe, von fester, aber sehr deutlicher Structur. Mit vielen Resten von Carex und Erikenwurzeln. Ausgezeichnetes Brennmaterial. Vom selben Fundorte wie XXI.

XXIV. Sehr dichter schwarzbrauner Torf. Ebenfalls von den Ufern des Shannon. In dieser Sorte ist die vegetabilische Structur fast gänzlich zerstört. Er hat einen erdigen Bruch und ist mit Zweigen und Rinden von Haselnuß, Birken und Ellern erfüllt; manchmal finden sich Kiefernrinde, Carex und Gräser darin.

XXV. Ziemlich dichter röthlich-brauner Torf, von denselben Fundorten wie die vorigen. Die Structur ist nicht deutlich, es finden sich aber Carex-Blätter und verschiedene Wurzeln und Zweige darin.

XXVI. Ziemlich compacter und mäßig schwerer Torf von dunkel röthlich-brauner Farbe. Erdiger Bruch. Mit vielen Blättern, Stielen und Wurzeln von Carex u. s. w.

XXVII. Dichter pechschwarzer Torf. Die Structur des Mooses ist gänzlich zerstört. Erdiger, zum Muschligen neigender Bruch, beim Reiben Pechglanz annehmend. Reste von Carex-Blättern und einzelne Ueberreste von Rinden. Die Fundorte der beiden letzten Sorten sind dieselben wie XXI.

	Kali.	Natron.	Kalk.	Magnesia.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Chlor.	Kieselsäure, löslich.	Kohlensäure.	Sand, Thon, unlöslich.	Analytiker.
Grunewald	0,44	0,23	4,72	1,51	3,96	3,51	1,77	1,12	0,18	4,9	—	76,56	Websky.
Harz, leichter T.	1,33	1,45	23,78	15,69	10,69	6,76	5,50	11,06	1,82	4,4	—	17,32	„
„ schwerer T.	0,66	0,44	16,06	2,09	16,61	19,60	5,81	10,12	Spr.	nicht best.	—	28,27	„
Linum, schwerster T.	0,15	0,16	48,16	0,44	5,27	18,01	0,53	11,08	0,14	2,22	11,62	2,72	„
Abro in Schwed., sehr leicht. T.	3,13		20,98	2,46	23,43	12,64	6,56	8,60	0,24	21,96	—	—	A. Müller.
„ „ „ brauner T.	2,83		24,94	1,47	25,35	18,18	7,49	8,11	0,62	11,01	—	—	„
Kolbermoor, Preßt.	0,7	0,3	11,2	0,90	28,4	4,5	0,9	2,6	Spur	12,3	1,0	37,2	Schwarz.
Holland	1,2	1,1	11,7	4,5	2,9	5,3	—	9,7	Na Cl 1,5	9,8	—	51,5	Anderson.
Schottland	0,7	1,0	1,2	0,4	—	30,70	—	5,5	—	—	—	60,6	„
Amerikanischer T.	0,7	0,6	40,0	6,0	5,1		0,5	5,5	0,1	8,2	—	31,7	Johnson.
Burtanger Moor	Spur		22,110	—	5,618	35,081	5,810	—	—	17,369	—	—	„

Eine vollständige Analyse eines Torfes von St. Wolfgang in Oberösterreich mit 82,0 organischer Substanz, 3,5 Asche und 14,5 Wasser hat Ferstl geliefert. 100 Th. Torf enthielten:

1. In Wasser lösliche Bestandtheile:

a. Organ. Best. mit Spuren von Ammoniak	1,50	
b. Unorgan. Best.:		
Schwefelsaurer Kalk	0,04	
Chlornatrium	0,01	
Chlorkalium	0,01	
Chlormagnesium	0,05	
Eisenoxyd	0,01	
Thonerde	0,01	
Kieselsäure	0,03	0,16
		1,66

2. In Salzsäure lösliche Bestandtheile:

a. Organ. Best. mit Spuren von Ammoniak	0,13	
b. Unorgan. Best.:		
Phosphorsäure	1,07	
Kalk	1,05	
Magnesia	0,30	
Eisenoxyd	0,12	
Manganoxydul	0,04	
Thonerde	0,31	
Kieselsäure	0,05	2,94
		3,07

3. In Wasser und Salzsäure unlösliche Bestandtheile:

a. Organische:		
Humussäure	22,60	
Humuskohle	34,70	
Harz	4,10	
Wachs	1,40	
Pflanzenfaser	16,22	82,02
b. Unorganische		0,29
c. Wasser		14,50
		96,81

4. Kohlensäure unbestimmt.

Dazu in Wasser lösliche Bestandtheile	1,66
„ „ Salzsäure „ „	3,07
	101,54

100 Gew.-Th. Asche enthielten:

Kali	0,5
Natron	0,6
Kalk	15,3
Magnesia	1,3
Thonerde	14,4
Eisenoxyd	8,7
Kieselsäure	45,5
Schwefelsäure	2,6
Phosphorsäure	1,1
Kohlensäure	10,1
	100,0

Wassergehalt des Torfes. Frisch gestochener Torf enthält an 80 Proc. Wasser und mehr, im lufttrocknen Zustande 15 bis 20 Proc.; nur durch Darren läßt sich der Wassergehalt noch vermindern, der Torf muß dann aber nach der Austrocknung rasch verwendet werden, weil er sonst bis zum Punkt des hygroskopischen Gleichgewichts schnell wieder Feuchtigkeit anzieht. Maschinen- und Preßtorf pflegt dies weniger zu thun, als der lockere Stechtorf. Von den Trocken- und Darrmethoden war bereits die Rede (S. 231). Sehr rationell sind die Darrmethoden von Weber (S. 238) und Versmann (S. 245). Auch Welkner's Torfdarre*) empfiehlt sich, erfordert aber einen schon lufttrocknen Torf, der allerdings dann fast absolut trocken gemacht wird.

Dichtigkeit des Torfes**). Je dichter der Torf, um so größer ist unter sonst gleichen Umständen sein Wärmeeffect und um so wohlfeiler sein Transport. Ist man gleich im Stande, Torf bis zum specifischen Gewicht der Steinkohle (1,3 bis 1,4) zusammenzupressen und seinen Wassergehalt auf 5 bis 10 Proc. herabzubringen, so läßt sich damit doch kein der Steinkohle gleicher

*) Dingler's polyt. Journ. 165, 184.

**) Karmarsch in Mittheil. d. Hann. Gew.-Ver. 1835, S. 311; 1840, S. 56; 1853, S. 211, 273; Stöckhardt in Dingler's Journ. 153, 239; Vogel in Dingler's Journ. 162, 151.

Effect erreichen, weil deren organische Substanz reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff ist. Das specifische Gewicht des Torfes variirt sehr je nach seiner Textur und der Menge der ihm beigemengten fremdartigen Bestandtheile. Karmarsch giebt folgende Verhältnißzahlen an:

	Spec. Gew.	Ein massiver Cubikf. wiegt:
Rasentorf	0,113 bis 0,263	6 bis 14 Pfd. hann.
Junger brauner Torf	0,240 „ 0,676	13 „ 36 „ „
Erdtorf	0,410 „ 0,902	22 „ 48 „ „
Pechtorf	0,639 „ 1,039	33 „ 55 „ „

Für Kunsttorfe haben sich nach Stöckhardt nachstehende Ergebnisse herausgestellt:

	Challeton's cond. Torf.	Preßtorf v. Haspelmoor.	Manhard's Preßtorf, dichter.	leichter.	
Feuchtigkeit	12 bis 44	11	4,8	13	Proc.
Asche	12	7,5	8,4	61	„
Spec. Gew.	1,22	1,14	1,04	0,9	„
1 Cubikf. sächs. wiegt	61	57	52	45	Pfd.
1 „ preuß. „	80,5	75,2	68,6	59,4	„

Nach Kraut's Versuchen wurde eine gleiche Hitze entwickelt durch 649 Pfd. Challeton's Preßtorf, 667 Pfd. Preßtorf von Haspelmoor, 747 Pfd. trocknes Buchenholz und 41 Pfd. beste Steinkohle.

Die organische Substanz im Preßtorf von Kolbermoor hat nach Wagner (S. 247) nahe dieselbe Zusammensetzung wie diejenige des Haspelmoortorfes, ersterer besitzt aber nur die Hälfte des Aschengehalts von letzterem. Die Berechnung der theoretischen Verdampfungskraft des Kolbermoortorfes ist früher (S. 150) mitgetheilt.

Ueber die von der Dichtigkeit mit abhängende Transportfähigkeit von Torfsorten hat Vogel in einem rotirenden Fasse von 3 bayer. Eimer Inhalt Versuche gemacht (S. 223). Leichter Stichtorf gab 3,5, schwerer Staltacher Maschinentorf 0,31, Schleißheimer Preßtorf 2,4 Proc. Abfall.

Wärmeeffect des Torfes. Der absolute Wärmeeffect des besten lufttrocknen Torfes erreicht nicht ganz den des gedarrten Holzes, übertrifft letzteren aber im gedarrten Zustande; der specifische Wärmeeffect, je nach dem Gehalt an Wasser und Asche und der Dichtigkeit sehr variabel, erreicht oder übertrifft bei den besten Sorten den des lufttrocknen Holzes, während der pyrometrische Wärmeeffect des aschenarmen lufttrocknen Torfes den des lufttrocknen Holzes übersteigt. Scheerer und Tunner geben in dieser Beziehung folgende theoretische Verhältnißzahlen an:

Scheerer.

	Abs. Wärmeeffect.	Pyr. Wärmeeffect.
Torf mit 30 Proc. Wasser und 10 Proc. Asche	0,37	1575° C.
„ „ 25 „ „ „ ohne „	0,47	1750 „
„ „ 0 „ „ „ 15 „ „	0,55	1975 „
„ „ 0 „ „ „ 0 „	0,65	2000 „

Tunner.

	Abs. Wärmeeffect.	Pyr. Wärmeeffect.
Trockner Torf ohne Asche	0,65	2210° C.
„ „ mit 4 Proc. Asche	0,63	2200 „
„ „ „ 12 „ „	0,58	2180 „
„ „ „ 30 „ „	0,45	2150 „
Torf mit 25 Proc. Wasser	0,47	2000 „
„ „ 30 „ „	0,41	1820 „
„ „ 50 „ „	0,27	1600 „
Trocknes Holz ohne Wasser	0,47	2000 „
Holz mit 20 Proc. „	0,46	1800 „
Trockne Holzkohlen ohne Wasser	0,97	2450 „
Holzkohlen mit 12 Proc. „	0,85	2380 „
„ „ 18 „ „	0,87	2340 „

Hierbei ist angenommen, daß die Torfsubstanz aus 60 Proc. C, 6,22 H und 33,78 O besteht und das Holz 1 Proc., die Holzkohle 3 Proc. Asche enthält. — Nach Brix verdampften 100 Pfd. Torf mit 24,5 bis 38,3 Proc. Wassergehalt 281 bis 343 Pfd. Wasser, nach Vogel lufttrockner Fasertorf mit resp. 25 bis 30, 70 und 5 bis 10 Proc. Wasser 3,0 bis 3,5, 4,0 bis 4,5 und 5 bis 5,50 Th. Wasser, gut bearbeiteter Maschinentorf, lufttrocken bei 0,6 spec. Gew. 4,5 bis 6,0 und vollkommen getrocknet 5 bis 5,5 Th. Wasser; hart gepreßter Torf mit 10 bis 15 Proc. Wasser und 1,15 spec. Gew. 5,8 bis 6 Th. Wasser.

Das Verfahren, die Menge des verbrauchten Torfes durch Messen zu bestimmen, ist höchst unzuverlässig; das Zählen der Stücke giebt bei Maschinen- und Preßtorf ein für die Praxis hinreichend genaues Maß. Bei Vergleichung einer Torfsorte mit einer anderen muß man von jeder das relative Gewicht in wasserfreiem Zustande und den Aschengehalt ermitteln.

Trockne Destillation des Torfes. Durch Einwirkung der Hitze auf den Torf bilden sich andere Producte als bei der Destillation des Holzes. Wir haben oben gesehen, daß die Gase, welche bei der Verkohlung des Holzes ausgetrieben werden, theils aus Wasserdampf, theils aus Theer und Essigsäure bestanden. Die daraus verdichtete Flüssigkeit zeigt daher stets eine saure Reaction. Beim Torf finden wir unter diesen Producten einen Körper, der aus dem Holz nur in sehr geringer Menge entsteht; dies ist das Ammoniak, welches aus dem Stickstoffgehalt des Torfes gebildet wird. Die Anwesenheit des Stickstoffs im Torf zu erklären, bietet einige Schwierigkeit. Der Torf besteht aus zersetzten Pflanzen und sollte daher eigentlich nicht mehr Stickstoff enthalten als diese, oder es wäre noch wahrscheinlicher,

wenn man annähme, daß in ihm weniger Stickstoff enthalten sei wie in jenen, da die Safttheile ja am leichtesten der Zersetzung ausgesetzt sind und ihren Gehalt an Stickstoff dann als Ammoniak an die Atmosphäre abgeben. Dumas und Andere halten den Stickstoff für Ueberreste thierischer Wesen, die im Torfmoore lebten und mit der Vegetation untergegangen sind. Mulder fand, daß der Stickstoff, mit einer organischen Säure verbunden, als huminsaures Ammoniak im Torf vorkomme. Hermann entdeckte im Torfe einen Körper, den er Nitrolin nannte, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{56}H_{48}N_5O_{26}$ ausgedrückt wird. Wahrscheinlich hat der Torf dieselbe Eigenschaft wie manche poröse Körper, z. B. der Brauneisenstein und die Ackerkrume, das Ammoniak, welches sich stets in geringen Mengen in der Atmosphäre findet, zu absorbiren und zurückzuhalten; es kann sich dann mit den Säuren verbinden oder durch weitere Zersetzungen in vielerlei andere Körper übergeführt werden, die es sämmtlich bei der Destillation wieder in Form von Ammoniak und anderen Basen abscheiden.

Je nach dem Zersetzungsgrade des Torfes entstehen bei der trocknen Destillation verschiedene Producte; die jüngeren Torfe verhalten sich hierbei ähnlich wie Holz, die älteren mehr wie Steinkohle. Man erhält dabei Gase, Theer, eine wäßrige Flüssigkeit und Kohle.

Die Gase bestehen aus schweren Kohlenwasserstoffen (Elayl, Butylen), Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Schwefel- und Cyanwasserstoffgas, Wasserstoff und Stickstoff und werden neuerdings mehrfach zur Beleuchtung (s. Art. Leuchtstoffe) angewendet*).

Der Theer, von Schmidt, Vohl, Church und Owen, Wagenmann u. A. untersucht, ist, ohne dickflüssig zu sein, zähe, kaffeebraun, von sehr unangenehmem Geruch und 0,896 bis 0,965 spec. Gew. Man verwendet denselben zur Gewinnung fester und flüssiger Beleuchtungsstoffe, des Torfphotogens (Solaröl, Torföl), von Gasöl (Schmieröl zum Schmieren von Maschinen und zur Bereitung von Leuchtgas), von Paraffin u. s. w. und als Nebenproducte erfolgen hierbei Asphalt (Theerkohks), Kreosot und Carbolsäure (s. Art. Leuchtstoffe und Theer). Wenn eine Menge von Fabriken zur Gewinnung von festen und flüssigen Leuchtstoffen aus Torf günstige Erfahrungen nicht gemacht haben, so hat dies theils an der mangelhaften Einrichtung derselben, theils an unrationellem Betrieb und besonders der Verwendung von geringem Rohmaterial gelegen, welches hinreichend billig war und zu wenig Theer geliefert hat. Wo diese Uebelstände nicht vorhanden, haben derartige Fabriken wohl rentirt, z. B. nach Dullo diejenige zu Vermuthsfelde bei Aurich und nach Heß die in Zeitz bei Leipzig**).

*) Ueber Torfgas-Leuchtgas: Köchlin, Duchatet und Perpigna in Dingler's Journ. 176, 50; Keissig in Dingler's Journ. 150, 126; Speker im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1858, S. 670; Schilling ebend. 1859, S. 290.

**) Ueber Theerverwendung: Schmidt im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1281; Vohl in Ann. d. Chem. und Pharm. 119, 192; Church und Owen in Erdmann's Journ. für prakt. Chem. 83, 224; Heß in Dingler's Journ. 153, 380; Vogel, Der Torf 1859, S. 136.

Das Theerwasser wird zur Darstellung von Ammoniaksalzen, Essigsäure, Holzgeist verwendet und in neuerer Zeit fängt auch die Torfkohle an für die Industrie wichtig zu werden.

Zur Gewinnung der Destillationsproducte von der Torfverkohlung wurde vor längeren Jahren bei der Stadt Kildare in Irland eine Fabrik errichtet. Sie arbeitet nach dem im Jahre 1849 Herrn Rees Reece verliehenen Patent. Diesem lag die von Ebelmen eingeführte Verwandlung werthloser Brennstoffe in Gase und die Anwendung der letzteren als Heizmaterial zum Grunde. Die Hitze dieser verbrennenden Gase bewirkt aufwärtssteigend die Destillation der darüberliegenden Schichten Torf, die später bei ihrer Verbrennung dann wieder zum Erhitzen neuer Mengen dienen. Bei diesem Verfahren gewinnt man daher keine Kohle, da diese vollständig verbrannt wird; die übrigen Producte entweichen aus einer Oeffnung im Apparate und werden von dort in Condensationsvorrichtungen geleitet, wo die verdichtbaren Stoffe von den Gasen getrennt werden. Die letzteren dienen theils zum Erhitzen der übrigen Apparate der Fabrik und werden theils in die Oefen zurückgeführt. Nachdem diese Fabrik einige Zeit im Kleinen gearbeitet hatte, trat eine Gesellschaft unter dem Namen Irish Peat Company zusammen, die in ihrem Prospecte angab, sie werde bei einer Verarbeitung von täglich 100 Tonnen (à 20 Ctnr.) oder jährlich 36500 Tonnen Torf folgende Resultate erlangen:

Ausgaben:

36500 Tonnen Torf, à 2 Sh.*)	3650	Pfd.	St.
455 „ Schwefelsäure, à 7 Pfd. St.	3185	„	„
Abnutzung der Apparate und Amortisation	700	„	„
Arbeitslöhne	2000	„	„
Transport- und sonstige Unkosten	2182	„	„
	11717	Pfd.	St.

Einnahmen:

365 Tonnen schwefelsaures Ammoniak, à 12 Pfd. St.	4380	Pfd.	St.
255 Tonnen essigsaurer Kalk, à 14 Pfd.	3570	„	„
19000 Gallonen**) Holzgeist, à 5 Sh	4750	„	„
109500 Pfd. Paraffin, à 1 Sh.	5475	„	„
73000 Gallonen Brennöl, à 1 Sh.	3650	„	„
36000 „ Schmieröl, à 1 Sh.	1800	„	„
	23625	Pfd.	St.

Die Anlage der Fabrik sollte nur ein Capital von circa 10,000 Pfd. St. erfordern. Um die in dem Prospect aufgestellten Zahlen zu belegen, wurde von Sir Robert Kane und Professor Sullivan eine Reihe von Versuchen mit dem Torfe auf doppelte Weise angestellt. Sie destillirten den Torf zuerst in verschlossenen Gefäßen und später durch Verbrennung eines Theils desselben, indem sie ein Gebläse in den Apparat leiteten, wie es im Großen geschehen sollte.

Bei der ersten Methode wendeten sie eine ähnliche Retorte an, wie sie gewöhnlich zur Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen benutzt werden. Die Ableitungsröhre der Retorte war mit einer Reihe von

*) 1 Pfd. St. = 20 Shilling, 1 Shilling = 1/3 Thlr.

**) 1 Gallone, Flüssigkeitsmaß, welches dem Volum von 10 Pfd. destillirtem Wasser entspricht.

großen Woulff'schen Flaschen verbunden, worin der größte Theil des Theeres und der wäßrigen Producte verdichtet wurde, das Uebrige wurde in einem in kaltem Wasser liegenden Schlangenrohre condensirt und die Gase gesammelt. Bei jedem Versuche wurde ein Centner Torf verarbeitet, der je nach seiner Dichtigkeit in 8 bis 14 Füllungen in die Retorte gebracht wurde. Die folgende Tabelle giebt die Quantitäten der so erhaltenen Rohproducte an:

Nr.	Fundort des Torfs.	Wasser.	Theer.	Kohle.	Gas.
1.	Leichter Torf } Mischung von ungefähr gleichen Theilen der beiden Sorten vom Mount Lucas Bog bei Philipstown				
2.	Dichter Torf }	23,600	2,000	37,500	36,900
3.	Leichter Torf, obere Lage vom Wood of Allen	32,273	3,577	39,132	25,018
4.	Schwerer dichter Torf " " " "	38,102	2,767	32,642	26,489
5.	Obere Lage von Ticknevin	38,628	2,916	31,110	32,346
	Derselbe bei Rothgluth destillirt	32,098	2,344	23,437	42,121
6.	Obere Lage vom Shannon	38,127	4,417	21,873	35,693
7.	Dichter Torf	21,189	1,462	18,973	57,746
	Durchschnitt	31,378	2,787	29,222	36,616

Darauf wurde die Quantität des so gewonnenen Ammoniaks, der Essigsäure und des Holzgeistes im wäßrigen Destillat und die der Oele und des Paraffins im Theer bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fundort des Torfs.	Ammoniak. NH_3.	Ammoniak. Entsprechende Menge schwefelsaures Ammoniak.	Essigsäure. $C_4H_4O_4$.	Essigsäure. Entsprechende Menge essigsaurer Kalk.	Holzgeist.	Paraffin.	Brennöl.	Schmieröl.
Leichter Torf } Dichter Torf } Mischung von ungefähr gleichen Theilen dieser beiden Sorten vom Mount Lucas Bog bei Phillipstown	0,302	1,171	0,076	0,111	0,092	0,024	0,684	0,469
Leichter Torf, obere Lage vom Wood of Allen	0,187	0,725	0,206	0,302	0,171	0,179	0,721	0,760
Schwerer dichter Torf, vom Wood of Allen	0,393	1,524	0,286	0,419	0,197	0,075	0,571	0,565
Obere Lage von Ticknevin	0,210	0,814	0,196	0,287	0,147	0,170	1,262	0,617
Derselbe bei starker Rothgluth destillirt	0,195	0,756	0,208	0,305	0,161	0,196	0,816	0,493
Obere Lage vom Shannon	0,404	1,567	0,205	0,299	0,132	0,181	0,829	0,680
Dichter Torf " "	0,181	0,702	0,161	0,236	0,119	0,112	0,647	0,266
Durchschnitt	0,268	1,037	0,191	0,280	0,146	0,134	0,790	0,550

Bei der zweiten Reihe der Versuche, bei denen der Torf im Luftstrome verbrannt wurde, wurden dieselben Torfarten angewendet wie bei den vorigen Versuchen. Die folgende Tabelle zeigt indessen nur die Resultate derer, die bei den früheren Versuchen am meisten von den übrigen abwichen, da dieses zur Vergleichung hinreichend ist.

Art und Fundort des Torfs.	Wasser.	Theer.	Asche.	Gase.
Leichter Torf, obere Lage vom Wood of Allen	31,678	2,510	2,493	63,319
Schwerer Torf, obere Lage vom Wood of Allen	30,663	2,395	7,226	59,716
Dichter Torf vom Shannon	29,818	2,270	2,871	65,041

Die auf diese Weise erhaltene Menge von Ammoniak, Essigsäure, Holzgeist, Paraffin und Oelen ist durch folgende Zahlen ausgedrückt und giebt eine vergleichbare Uebersicht über die Vorzüge der beiden Methoden.

Art und Fundort des Torfs.	Ammoniak.	Essigsäure.	Holzgeist.	Paraffin.	Oel.
Leichter Torf, obere Lage vom Wood of Allen	0,322	0,179	0,158	0,169	1,220
Schwerer Torf, obere Lage vom Wood of Allen	0,344	0,268	0,156	0,086	0,946
Dichter Torf vom Shannon	0,194	0,174	0,106	0,119	1,012
Durchschnitt	0,287	0,207	0,140	0,125	1,059

Man erhielt daher im Durchschnitt folgende Zahlen, wobei die Columne A die Producte der Destillation in geschlossenen Gefäßen, B bei der Destillation mit Luftzutritt bezeichnet.

	A.	B.
Ammoniak	0,268	0,287
oder		
Schwefelsaures Ammoniak	1,037	1,110
Essigsäure	0,191	0,207
oder		
Essigsaurer Kalk	0,280	0,305
Holzgeist	0,146	0,140
Oele	1,340	1,059
Paraffin	0,134	0,125

Bei der Vergleichung beider Methoden sieht man daher, daß sie nahezu dieselben Mengen nutzbarer Producte liefern. Bei der Destillation in geschlossenen Gefäßen gewinnt man indessen noch circa 29 Proc. Kohle, die aber zum größten Theil zur Erhitzung der übrigen Masse wieder verwendet werden muß, so daß dadurch kein Vortheil erlangt wird.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen wurde von Hodges angestellt; er wendete aber nur einen dichten, schwarzen Torf an. Seine Resultate sind mit denen von Kane und Sullivan und denen, welche die Basis des Prospects der Gesellschaft bildeten, in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Kane und Sullivan.		Hodges.		Angaben im Prospect.	
	pr. Tonne.	Procent.	pr. Tonne.	Procent.	pr. Tonne.	Procent.
Schwefelsaures Ammoniak	24 3/10 Pfd.	1,110	22 3/4 Pfd.	1,000	22 2/5 Pfd.	1,000
Essigsäure $C_4H_4O_4$	4 2/3 „	0,207	7 1/4 „	0,328	—	—
oder						
Essigsaurer Kalk	6 4/5 „	0,305	—	—	fast 15 7/10 „	0,700
Holzgeist	50 1/5 Unze	0,140	83 1/4 Unze	0,232	66 3/10 Unze	0,185
Theer	53 3/4 Pfd.	2,390	99 1/2 Pfd.	4,440	—	—
Producte des Theers: Paraffin	2 4/5 „	0,125	—	—	3 Pfd.	0,104
Producte des Theers: Oele	fast 2 2/3 Gall.	1,059	—	—	2 1/2 Gall.	0,701

Ueber denselben Gegenstand haben wir einige Untersuchungen, bei denen deutsche Torfsorten angewendet wurden. Sie sind von Wagenmann mit zwei Sorten Torf aus der Neumark und von Vohl mit Oldenburger Torf angestellt. Der erstere erhielt folgende Resultate aus 100 Theilen Torf:

		I.		II.	
Kohks		27,70		25,77	
Ammoniakwasser		50,01 mit 0,32 NH_3		58,03 mit 0,25 NH_3	
Theer	Leichtes Oel	0,435	4,89	0,380	5,190
	Schweres Oel	1,103		1,124	
	Paraffinmasse	1,943		2,389	
	Kohliger Rückstand	1,105		0,663	
	Verlust	0,304		0,634	
Gase und Dämpfe		17,400		11,11	
		100,000		100,000	

Der Torf I. enthielt 33,58 Proc. Wasser und 6,76 Proc. Asche.
Der Torf II. „ 36,23 „ „ „ 5,49 „ „

Vohl gewann aus 100 Theilen lufttrocknem Torf:

Kohks	35,3120	
Wasser mit Ammon. u. s. w.	40,0000	
Leichtes Oel	1,7633	= 9,063 Theer *)
Schmieröl	1,7715	
Asphalt	1,5582	
Paraffin	0,3005	
Kreosot und Verlust	3,6695	
Gas	15,6250	
	100,0000	

Derselbe erhielt von verschiedenen Torfarten 11 bis 34,6 Proc. Photogen von 0,82 spec. Gew., 8,66 bis 36,0 Gasöl von 0,86 spec. Gew., 0,424 bis 8,01 Paraffin und 11,54 bis 42,42 Asphalt. Schmidt bekam aus russischem Torf 5 bis 9,7 Proc. Theer und 28 bis 29 Proc. Theerwasser, und aus ersterem 8 bis 12 Proc. Photogen von 0,832 spec. Gew., 23,7 bis 27 Proc. Solaröl von 0,865 spec. Gew., 7,2 bis 14 Gasöl, 3,1 bis 4,76 Paraffin, 23,5 bis 27,7 Kreosot und 9,8 bis 15,0 Asphalt. Die Fabrik zu Bermuthsfelde bei Aurich erhält aus dem Torf 6 bis 8 Proc. Theer und aus diesem 20 Proc. Photogen von 0,83 spec. Gew. und 3/4 Proc. Paraffin. Die Fabrik zu Zeitz liefert in 24 Stunden aus 500 Ctnr. lufttrocknem Torf 23,26 Cubikf. wasserfreien Theer, 1366 Cubikf. Kohks zur Befeuerung der Oefen, Dampfmaschinen etc. und 175 Cubikf. Gaswasser, welches 6 Proc. schwefelsaures Ammoniak giebt. Die 23,26 Cubikf. Theer von 0,86 spec. Gew. liefern 238 Pfd. Photogen von 0,83 spec. Gew., 606 Pfd. Solaröl, 417 Pfd. rohe Paraffinmasse, 81 Pfd. Kreosot und 349 Pfd. Asphalt. Die Theerausbeute aus dem Torf beträgt 4,65 Proc.

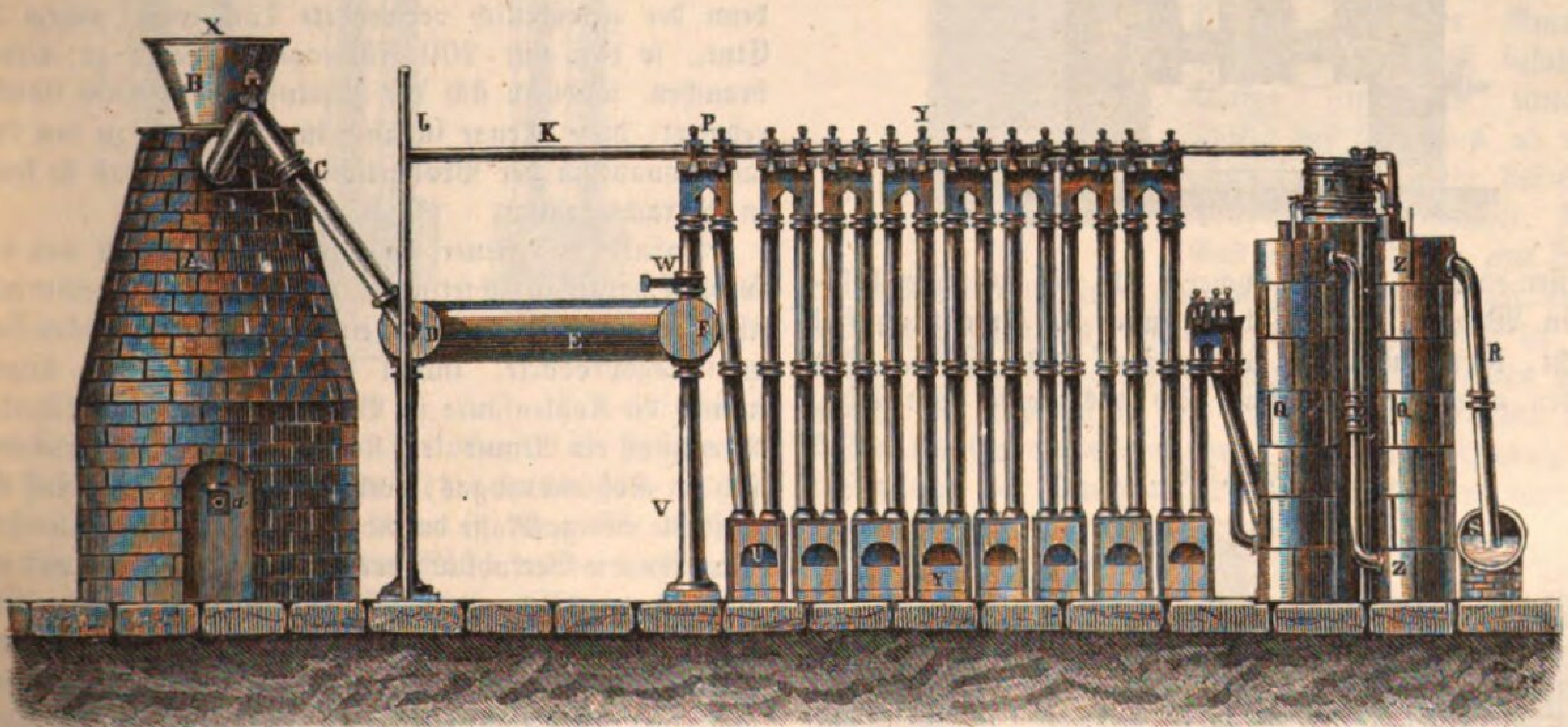
Der Apparat zur Destillation des Torfes, der seit einigen Jahren von der irischen Gesellschaft benutzt wird, besteht aus vier Oefen von den Hohöfen ähnlicher Construction, ebenfalls ohne Rost, aber mit drei Oeffnungen versehen, durch welche die Luft aus einem Gebläsewerk eintritt. Jeder Ofen ist vom Boden bis zur Spitze des Fülltrichtees 32 Fuß 7 Zoll hoch; der Heerd oder das Gestell ist 3 Fuß 2 Zoll tief, 3 Fuß breit und 18 Zoll hoch bis zu der oberen Kante des Dammsteins; der

*) Die Ausbeute an Theer scheint bedeutend zu hoch zu sein. Die scheinbar größere Ausbeute an Theer wird daher komm[illegible] völlig von Wasser getrennt war. Ich konnte [illegible] mit demselben Material nie mehr [illegible]ten. Nimmt man den Verlust von [illegible]n, so stimmt dieses nahezu mit den [illegible]hrungen überein. St.

Tümpelstein ist 13 Zoll hoch. Die Rast liegt 7 Fuß 6 Zoll hoch über dem Heerd. Der Schacht ist 16 Fuß hoch, an der Gicht 6 Fuß und im Kohlensack 12 Fuß weit. Der untere Theil des Ofens bis nahe zum Kohlensack ist äußerlich viereckig und das Ganze mit dicht zusammengeschrobenen Eisenplatten umgeben, um jeden Verlust an Destillationsproducten zu vermeiden. Die Gichtöffnung wird durch ein Ventil vollständig verschlossen und dieses ist mit einem bedeckten Fülltrichter umgeben, in dem nur zwei ebenfalls verschließbare Oeffnungen zum Einbringen des Torfes befindlich sind. Der Fülltrichter ist von der Gicht bis zum Deckel 5 Fuß hoch und hat oben einen Durchmesser von 18 Fuß. Die Gase werden durch zwei Röhren, jede von 12 Zoll Weite, in eine Vorlage — hydraulic main — von 3 Fuß Durchmesser geleitet. Der sich dort absetzende Theer und das Wasser fließen in eine Cisterne, während die Gase durch eine doppelte Reihe aufrechtstehender Condensationsröhren gehen. Diese Röhren sind jede 12 Zoll weit und mit Einschluß der Verbindungskasten 25 Fuß hoch. Während des Durchgangs der Gase scheidet sich in den Röhren noch mehr Theer und Wasser ab, die durch kleinere Röhren an den unteren Theilen der Kasten zu einem gemeinschaftlichen Sammelgefäße geleitet werden. Die Gase passiren dann noch durch ein System von acht 20 Fuß hohen Thürmen, die in vier Reihen aufgestellt sind. In jedem der Thürme sind drei in gleichen Entfernungen über einander liegende Rosten angebracht, die mit grobem Kies bedeckt sind; oben befindet sich ein Wasserrohr und vertheilt mittelst einer Schaufelvorrichtung ununterbrochene, gleichmäßige Ströme von Wasser über die Steine, so daß die durch sie hindurchziehenden Gase vollständig von allen absorbirbaren Theilen befreit werden. Hierauf werden die Gase in großen Behältern gesammelt und von dort zu den verschiedenen Feuerungen, welche theils zum Verdampfen der Salzlösungen, theils zur Destillation des Theers dienen, vertheilt.

Fig. 859 ist eine vordere Ansicht der ganzen Vorrichtung, die, um Raum zu ersparen, in der Mitte

Fig. 859.



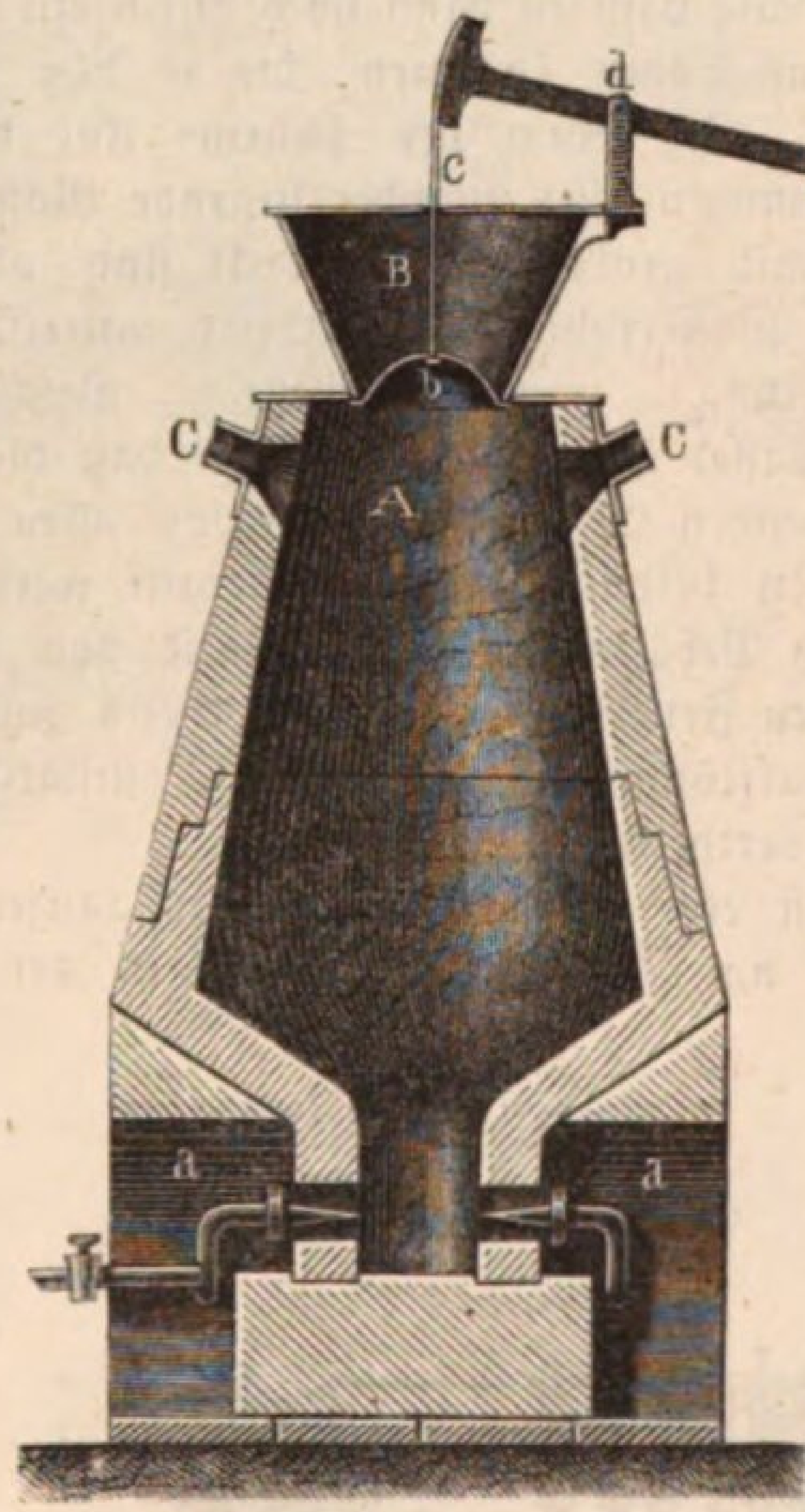
durchschnitten gedacht werden muß. *A* ist einer der vier Oefen, von dem ein Durchschnitt nach der Linie *X* in Fig. 860 dargestellt ist. Dieselben Buchstaben in sämmtlichen Zeichnungen deuten dieselben Gegenstände an.

Im Durchschnitt des Ofens *A* bezeichnet *a* die Windröhren mit ihren Düsen, an denen ein Schraubenventil angebracht ist, um die Oeffnungen reinigen zu können. *B* ist der Fülltrichter, dessen beide Oeffnungen in der Figur 861 sichtbar sind; sie befinden sich im oberen Deckel, sind viereckig und können luftdicht verschlossen werden. Das conische Ventil *b* hat einen abgeschliffenen Rand und schließt luftdicht an die Gichtöffnung. Es kann durch eine Kette, die an dem Hebel *d* befestigt ist, in den Ofen hinabgelassen und wieder in die Höhe gezogen werden. An dem anderen Ende des Hebels ist der Kasten *e* befestigt, der, mit Gewichtsstücken beschwert, das Ventil im Gleichgewicht erhält.

Die Gichtbühne ist in Fig. 861 gezeichnet, sie liegt in gleicher Ebene mit der oberen Kante des Trichters und ist aus Holzwerk construirt. Der lufttrockne Torf wird in eisernen Kasten von 30 Cubikfuß Inhalt mittelst eines hydraulischen Krahnes bis zur Bühne gehoben. Der letztere besteht aus einer Plattform, auf welcher vier solcher Wagen Platz haben; sie gleitet auf Rädern an den Seiten an vier Balken, die oben durch ein Rahmenwerk zusammengehalten werden, an dem eine Arretirung für die Plattform angebracht ist. Der Boden der letzteren ist mittelst einer Kette, die über eine oben auf dem Rahmen angebrachte Trommel läuft, mit einer eisernen, 5 Fuß langen, ebenso breiten und $2^1/_2$ Fuß tiefen Cisterne verbunden, die am Boden mit einem von außen zu öffnenden Ventil versehen ist. Der Torf wird in flachen Böten auf einem Canal vom Moore gebracht, von diesen in die Wagen geladen und dann auf die Plattform gerollt. Die Cisterne befindet sich dann oben an der Bühne, sie wird dort aus dem Troge *J* mit

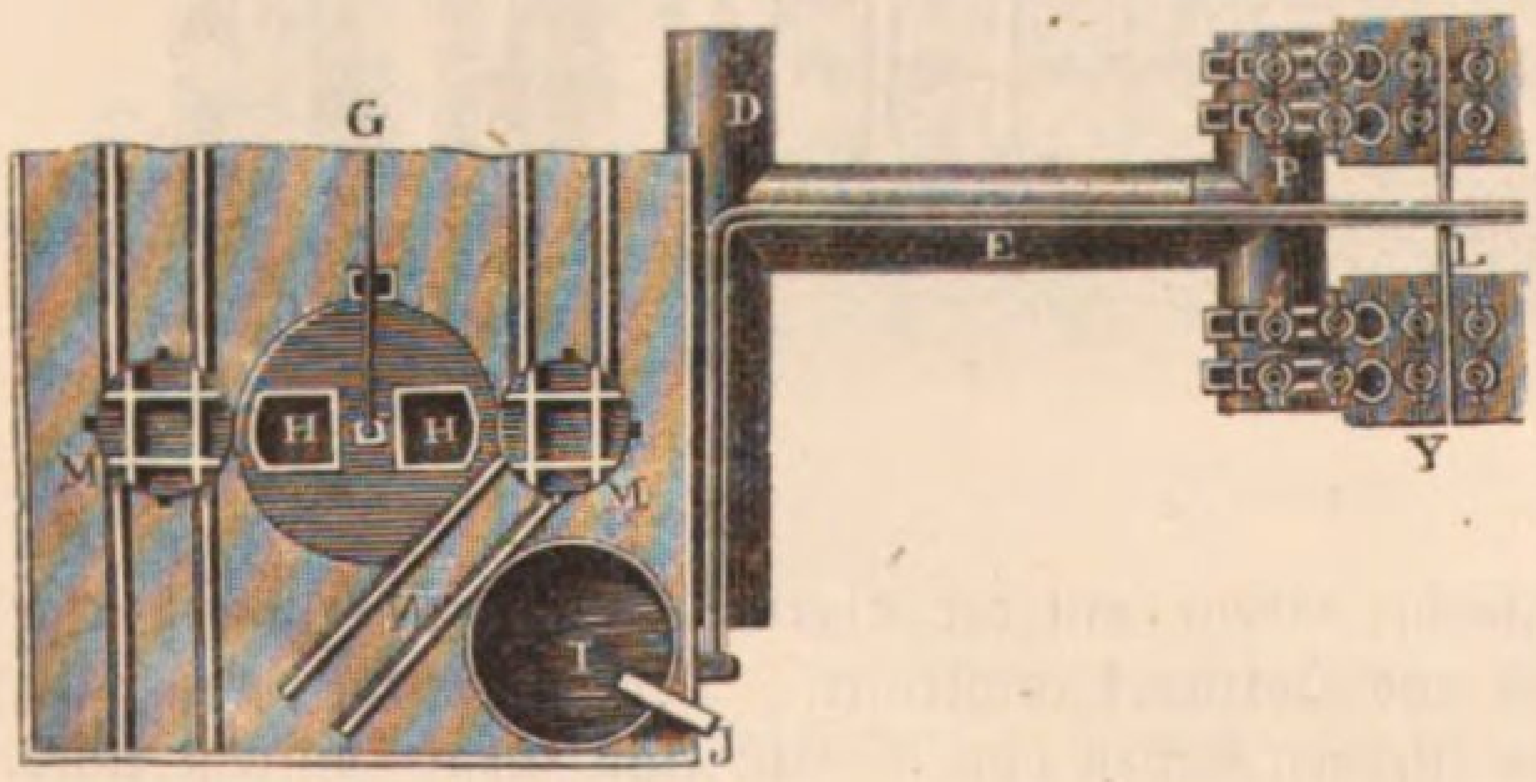
Wasser, welches durch ein großes Pumpwerk hinaufgeschafft wird, gefüllt. Wenn sie eine gewisse Menge

Fig. 860.



Wasser enthält, ist sie schwerer als die mit Torf beladenen Wagen, sinkt, sobald man die Arretirung frei macht, herab und zieht so den Torf in die Höhe. Am Boden angekommen, öffnet sich das Ventil von selbst,

Fig. 861.



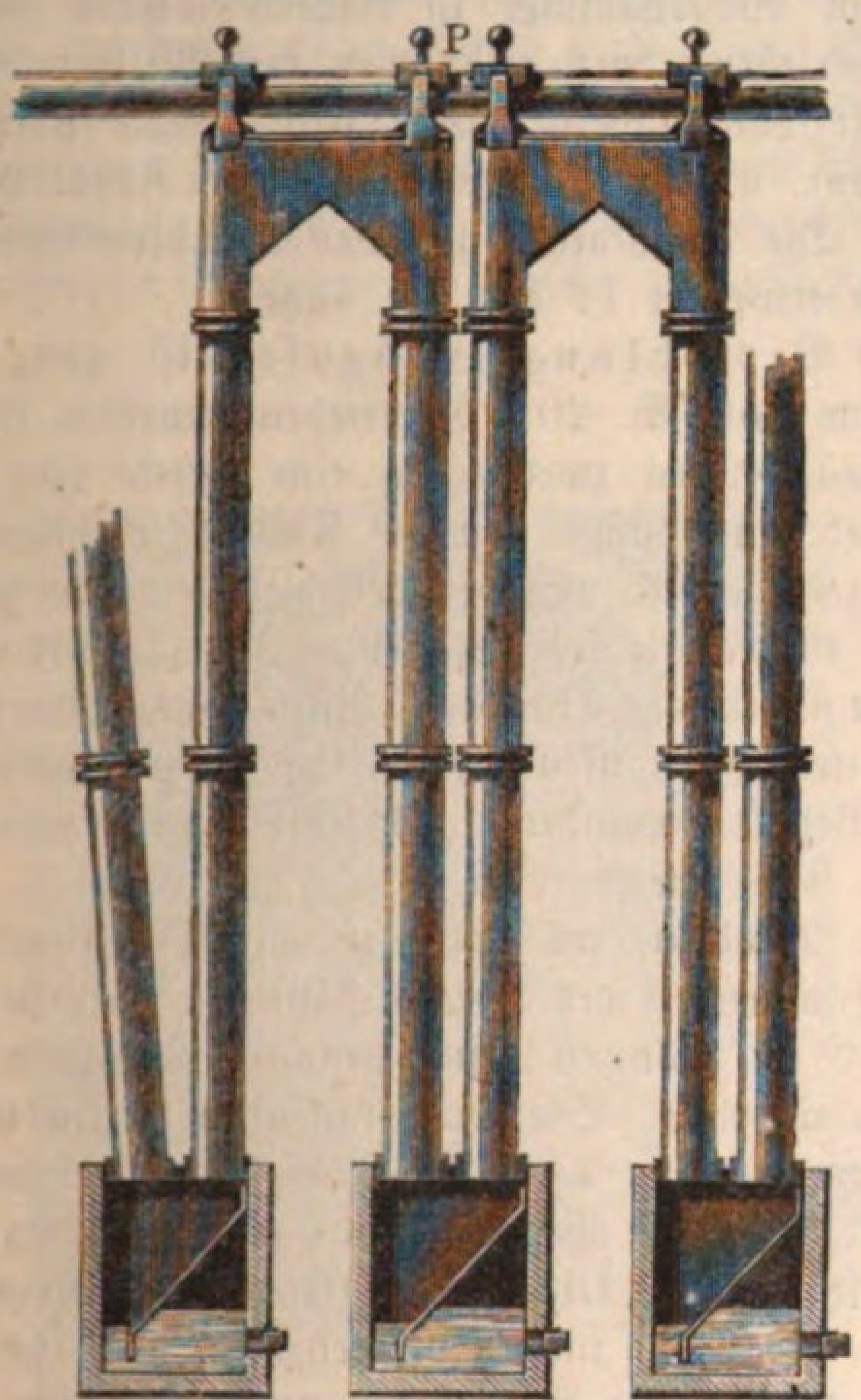
das Wasser fließt aus; während der Zeit werden die beladenen Wagen von der Plattform auf einen Schienenstrang *N* gerollt, durch leere ersetzt und dann die Arretirung wieder frei gemacht. Die leere Plattform ist schwerer als die leere Cisterne und schafft diese wieder zur Gichtbühne hinauf, die dort wieder mit Wasser gefüllt wird und dann die neue Ladung Torf in die Höhe bringt. Die Gichtbühne reicht über die sämmtlichen Oefen, zwei Schienenstränge laufen darauf dicht an den Trichtern vorbei, und vor jedem Trichter ist eine Drehscheibe *M*, worauf die Wagen um 90 Grad gedreht werden, um ihren Inhalt durch den Deckel *H* des Trichters zu entleeren. Um dieses zu erleichtern, ist die hintere Seite jedes Wagens in Scharnieren beweglich und kann herabgelassen werden, so daß der Torf über sie hinweggleitend in den Ofen fällt. Der Trichter hält drei Wagenladungen oder 90 Cubikf. Torf. Während diese hineingebracht werden, ist das Ventil *b* verschlossen, also in der Lage, wie es in Fig. 860 gezeichnet ist. Sobald der Trichter voll ist, schließt man die Füllöcher, verstreicht alle Oeffnungen mit Thon und läßt das Ventil um einige Fuß hinab, indem man das Gegengewicht *e* entfernt, wodurch der Torf in den Ofen fällt. Nachdem dies geschehen ist, zieht man das Ventil wieder in die Höhe, befestigt das Gegengewicht mittelst eines Hakens an der Bühne und füllt den Trichter von Neuem. Bei diesem Verfahren erleidet man nicht mehr Verlust beim Füllen, als das Volum der Dämpfe, welches jedesmal in den Trichter dringt. Jede Füllung des leichten Torfs wiegt ungefähr 7 Centner, die Trichter müssen also 143 Mal gefüllt werden, um 50 Tonnen, oder 286 Mal, um 100 Tonnen Torf, die in 12 resp. 24 Stunden consumirt werden, aufzunehmen. Wenn man den Verlust an Gas beim Oeffnen jedesmal zu 100 Cubikf. annimmt, so würden täglich 28600 Cubikf. auf diese Weise entweichen. Diese Zahl ist aber zu hoch, denn der gewöhnlich verwendete Torf wiegt nahezu 10 Ctnr., so daß nur 200 Füllungen gemacht zu werden brauchen, wodurch sich der Verlust auf 20000 Cubikf. reducirt; diese Menge ist aber im Vergleich zu dem Gesammtquantum der Production so gering, daß sie kaum in Betracht kommt.

Sobald das Feuer im Ofen entzündet ist und das Gebläse darauf gerichtet wird, zerfällt der unmittelbar darüber befindliche Torf in die einfachsten und stabilsten Verbrennungsproducte; indem diese in die Höhe steigen, nimmt die Kohlensäure in Berührung mit dem glühenden Brennstoff ein Aequivalent Kohlenstoff auf und verwandelt sich in Kohlenoxydgas, welches mit dem Stickstoff der Luft die übrige Masse durchdringt. Diese überhitzten Gase bewirken die Verkohlung der großen Masse des Torfs und entweichen endlich mit den Destillationsproducten durch die beiden Abzugsröhren *C* in die Vorlage. Die Abzugsröhren befinden sich dicht am oberen Ende der Oefen, sie sind aus einer kurzen aufwärtssteigenden und einer längeren abwärtsgehenden Röhre zusammengesetzt; an dem Winkel, in welchem beide zusammenstoßen, ist eine bewegliche Kappe angebracht, die durch Schrauben verschlossen wird, um beide reinigen zu können, wenn es erforderlich ist. Die längere Röhre reicht in die Vorlage *D*, wie in Fig. 859 gezeigt. Diese ist halb mit Flüssigkeit gefüllt, deren Stand durch eine Abflußröhre auf demselben Niveau erhalten wird. Die Röhre *C* taucht in die Flüssigkeit, so daß jeder Ofen isolirt ist, wie die einzelnen Retorten bei der Gasfabrikation. Die Vorlage besteht aus drei Theilen, einer langen Röhre *D*, die an der einen Seite der sämmtlichen Oefen entlang läuft, und diese ist durch *E* mit einer kürzeren Röhre *F* verbunden. Alle drei Röhren haben an den Enden Kappen zum Reinigen und Ausflußröhren, die die condensirten Producte in Sammelgefäße leiten.

Vier aufwärtssteigende Röhren leiten das Gas in die Condensationsapparate, jede derselben kann durch ein Ventil *W* verschlossen werden. Die Verdichtungsvorrichtung besteht aus zwei getrennten Systemen, von

denen jede 18 viereckige Kasten enthält. Auf jedem Kasten stehen 4 Röhren in zwei Reihen neben einander. Je zwei und zwei zu verschiedenen Kasten gehörende Röhren sind oben mit einander verbunden, wie Fig. 862 zeigt. Die sämmtlichen Röhren haben oben Kappen *P*

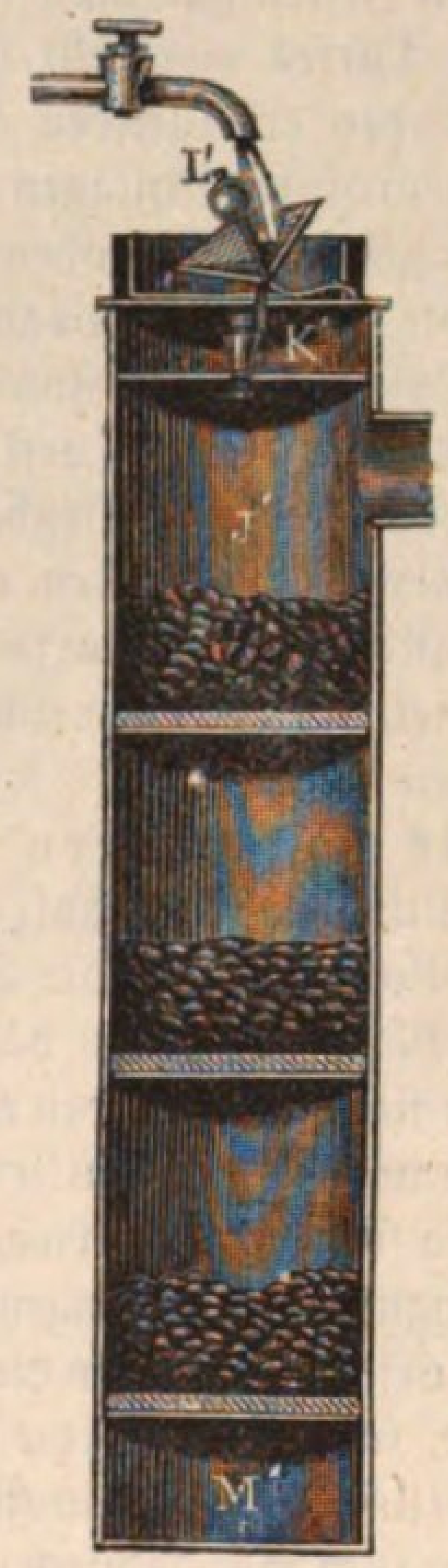
Fig. 862.



zum Reinigen. Das durch das Ventil *W* kommende Gas steigt daher in der ersten Röhre in die Höhe, durch die zweite abwärts, gelangt dann in den ersten Kasten, geht von dort durch die dritte Röhre wieder aufwärts, passirt oben durch die Verbindung in die vierte Röhre, von da in den zweiten Kasten u. s. f. Die Kasten werden, wie aus Fig. 863 ersichtlich ist, durch eine Scheibe getheilt; die beiden dadurch gebildeten Räume sind aber nicht getrennt, denn die Scheibe reicht nicht ganz bis auf den Boden. Die vier Condensationsröhren münden in dem einen Raume, das dadurch einströmende Gas kann aber nur dann durch den anderen Raum entweichen, da beide halb mit Flüssigkeit angefüllt sind, sobald der Druck durch eine zufällige Verstopfung der Röhre so groß wird, daß die ganze Flüssigkeit durch die Abflußröhre aus dem Kasten herausgepreßt wird. Die condensirten Flüssigkeiten setzen sich bei normalem Gange in beiden Räumen ins Niveau, der Ueberschuß fließt durch die Abflußröhre und einen Canal in einen gemeinschaftlichen Behälter. Zur Abkühlung der Condensationsröhren liegt über denselben ein großes Wasserrohr, welches durch Arme einen ununterbrochenen Strom von Wasser über jede Röhre vertheilt.

Trotz des langen Weges, welchen die Gase durch die doppelte Reihe der Röhren zu passiren haben, bleibt noch eine gewisse Menge Theer, Ammoniak und namentlich Holzgeist unverdichtet. Um diese zu gewinnen, sind die Thürme *Q* angehängt. Diese sind in vier Reihen aufgestellt und correspondiren mit den vier Reihen der Condensationsröhren. Jeder derselben besteht aus einem Cylinder von Eisenblech von 4 Fuß 6 Zoll Durchmesser, ist 20 Fuß hoch, an beiden Enden geschlossen und hat im Innern drei Lagen von Rosten, die mit Kies bedeckt sind, wie in Fig. 863 gezeigt ist. Das Gas tritt unten bei *M'* ein, geht durch die Steine, während das Sieb *K'* und der Schaukeltrog *L'*, der durch eine zöllige Röhre von der großen Leitung mit Wasser gespeist wird, durch seine Schwingungen einen dichten Regen über dieselben verbreitet. Dieser Regen trifft mit dem aufwärtssteigenden Gas zusammen und entfernt alle condensirbaren Substanzen. Das so mit Theer, Ammoniak und Holzgeist beladene Wasser fließt am unteren Theile des Thurmes ab und wird in einer nahe befindlichen Cisterne gesammelt. Das Gas gelangt durch eine Verbindungsröhre in einen zweiten Thurm, wird dort nochmals gewaschen und endlich durch *R* und *S* in die Gasbehälter geleitet. Durch das Ventil *W*, das Eintauchen der Röhren *C* und *R* in *D* und *S'* kann jede Reihe der Condensationsröhren und jedes Thurmpaar isolirt und der Durchgang der Gase verhindert werden, sobald sie eine Reinigung bedürfen.

Fig. 863.



Da die ganze Menge des Wassers, welches durch die Thürme gegangen ist, destillirt werden muß, um das darin enthaltene Ammoniak und den Holzgeist zu gewinnen, so benutzt man es mehrere Male zum Waschen des Gases und concentrirt so seinen Gehalt. Dieses geschieht, indem man Reservoirs *T* auf die Thürme stellt, das Wasser in diese pumpt und es von dort so vertheilt, daß jedes Reservoir vier Thürme mit Flüssigkeit versieht.

Der Theer setzt sich leicht in den Steinen fest und würde so den Durchgang der Gase bald verhindern, wenn man keine Vorrichtung angebracht hätte, um sie reinigen zu können. Hierzu sind am Boden der Thürme Dampfröhren angebracht, durch die man täglich einmal Dampf einströmen läßt. Dieser erwärmt den Theer und macht ihn dadurch flüssiger, so daß er leicht abfließen kann.

Die Trennung der Destillationsproducte geschieht, wie wir unter Essigsäure, Holzgeist und Ammoniak beschrieben haben, indem man die wäßrige Lösung mit Kalk sättigt, Ammoniak und Holzgeist abdestillirt, ersteres mit Schwefelsäure neutralisirt und dann den Holzgeist beim Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks gewinnt. Die Flüssigkeit, welche essigsauren Kalk enthält, wird entweder zur Trockne verdampft oder durch Zusatz von Säuren zersetzt und reinere Essigsäure

durch nochmalige Destillation gewonnen. Die Gewinnung der Oele und des Paraffins werden besonders besprochen werden.

Torfkohle. Zu verschiedenen Zeiten hat man früher Versuche*) zur Verkohlung des Torfes angestellt, deren Resultate wegen Zerbrechlichkeit der erfolgenden Kohle und ihrer ungleichen Qualität zu größeren Anlagen nicht ermuthigten. Seitdem man aber gelernt, den rohen Torf künstlich in eine homogene, dichte Masse umzuwandeln, hat die Torfverkohlung begonnen, ein mächtiger Zweig der Industrie zu werden und es werden zur Zeit Torfkohlen erzeugt, welche die Holzkohlen beim Eisenhohofenbetrieb völlig ersetzen können. Die Ausbeute an Kohlen richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit des Torfes und der Auswahl der Verkohlungsmethoden**), welche im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Verkohlung des Torfes in Meilern und Haufen. Diese geschieht ähnlich wie bei Holz, nur gewährt der Torf vor diesem den Vortheil, daß die Stücke eine regelmäßige Form besitzen. Man vermeidet dadurch die großen Zwischenräume, welche stets zwischen den einzelnen Holzscheiten bleiben, der Zug kann leichter regulirt werden und das Ganze braucht nicht so sorgfältig überwacht zu werden. Ein wesentliches Bedingniß des Gelingens der Operation ist die Trockenheit des Torfes, denn wenn dieser zu feucht in den Meiler gebracht wird, so wird durch die große Menge des Wasserdampfes ein Verlust an Kohlenstoff entstehen; die Verbrennung kann aber auch ganz dadurch unterbrochen werden. Die Form der Meiler ist entweder rund oder viereckig. Man construirt sie auf ähnliche Weise wie die Holzmeiler. Nachdem man einen passenden Raum ausgewählt hat, errichtet man den Quandel im Centrum des Kreises, umgiebt ihn mit Reisig und Bränden und baut den Torf Schicht über Schicht dicht um den Quandel herum, bis der Meiler die richtige Höhe erreicht hat. Dabei läßt man am unteren Theile und am Fuße Fuß um Fuß aufwärtssteigende Canäle frei, welche vom Quandel ausgehend bis an die Außenseite reichen. Erstere dienen zum ersten Entzünden, letztere zum Gaarbrennen. Die Schichten des Torfes liegen so dicht über einander, daß der Zug nicht kräftig genug stattfinden würde, wenn man die Construction dieser Canäle versäumte. Der ganze Meiler wird zuletzt mit einer Decke von Gras, Erde und Kohlenlösche belegt und ist dann zum Entzünden fertig. Manchmal zieht man den Quandelpfahl vorher heraus und bildet so einen Schornstein; soll dieses aber nicht geschehen und der Pfahl nicht verbrannt werden, so läßt man beim Aufschichten längs desselben einen Canal frei, der den ersten Luftzug vermittelt. Der Gang der Verkohlung ist ganz ähnlich wie bei der Holzverkohlung. Sobald das Feuer, welches man unten einbringt, hinreichend um sich gegriffen hat, verschließt man die obere Oeffnung und zwingt die Dämpfe und den Rauch, durch den untersten Fußraum abzuziehen. Beim Gaarbrennen öffnet man die Seitencanäle, indem man einen Theil der Decke dort entfernt, und verschließt sie wieder, sobald die Hitze dort hinreichend eingewirkt hat. Das Ziehen der Kohlen darf nicht zu früh vorgenommen werden; man läßt daher den Meiler erst nahezu erkalten. Die königlichen Eisenwerke zu Weierhammer in Bayern werden mit Torfkohle betrieben; dort giebt man den Meilern einen Cubikinhalt von nahezu 2500 Fuß. Sie halten dann 270 Ctnr. Torf und liefern 68 Ctnr. Kohle oder 27,7 Proc. Die Destillation und das Abkühlen eines solchen Meilers erfordert 12 bis 14 Tage.

Die Verkohlung in Haufen ist ganz dieselbe, wie beim Holz S. 203 beschrieben worden ist. Man giebt den Haufen zweckmäßig eine Breite von 5 bis 6 Fuß und eine Länge von 50 Fuß. Zur Beförderung des Zuges werden, von den verschiedenen Quandeln ausgehend, Luftcanäle frei gelassen. In manchen Gegenden gewinnt man einen Theil der Destillationsproducte, indem man unter den Haufen Rinnen, die in einen gemeinschaftlichen Behälter münden, aussticht, ähnlich wie S. 206 in Fig. 846 gezeichnet ist.

Die Ausbeute an Kohle ist gänzlich abhängig von der Beschaffenheit des Torfes, und da diese so sehr abweichend ist, können keine genauen Angaben darüber gemacht werden. Sie wird scheinbar um so viel höher ausfallen, je mehr Asche der Torf beim Verbrennen hinterläßt; dieses ist aber auch nur scheinbar, da die Mineralbestandtheile keine Heizkraft haben, Gewicht und Volum der Kohle unnütz vermehren, durch ihr Schmelzen die Rosten der Feuerungen verstopfen und die Erze verunreinigen. Von leichtem Torf erhält man eine Kohle, die so porös ist, daß sie beim Ziehen leicht zerfällt und beim Transport zerbröckelt. Man sollte daher nur einen sehr schweren, von feuerbeständigen Substanzen möglichst freien Torf anwenden. Die beste Kohle erhält man aus condensirtem Torf.

Verkohlung in Meileröfen. Letztere sind Oefen von Stein oder Eisen, in welchen der Torf bei Luftzutritt theilweise und allmälig in Brand gesetzt, sodann durch Absperrung der Luft in Kohle verwandelt wird. Man hat zwar den Gang der Verkohlung mehr in der Gewalt, als bei Meilern, aber das Ausbringen bleibt immer geringer als in den später zu erwähnenden Retortenöfen und die Kohlen fallen weniger dicht aus. Entzündet man den Torf von unten, so werden die daselbst entstandenen Kohlen von dem aufliegenden Torf zusammengedrückt und es entsteht viel Kohlenklein, weshalb es rationeller ist, den Torf von oben zu entzünden. Für letztere Methode haben jedoch wenig Constructionen in der Praxis Eingang gefunden.

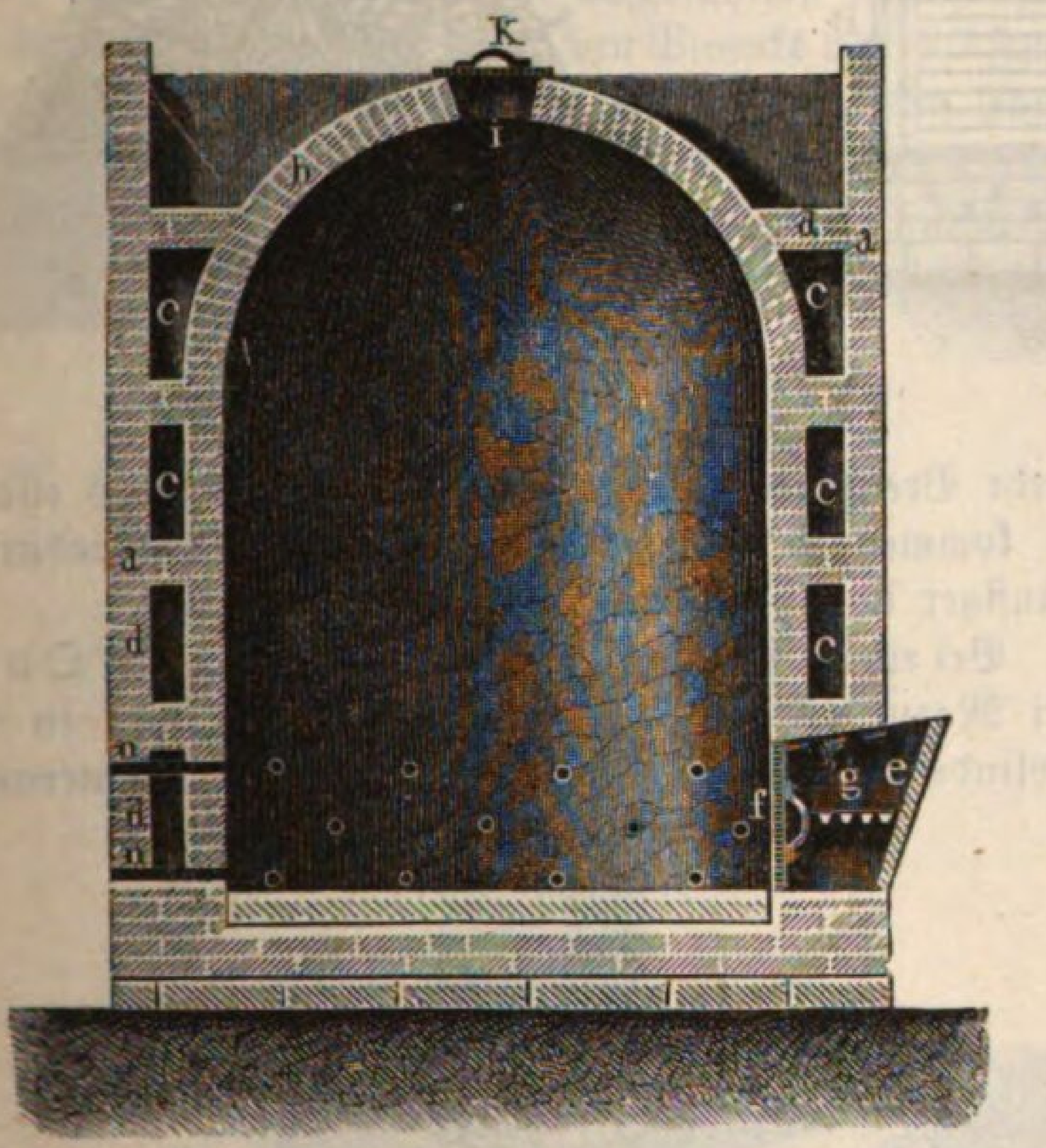
Einer der einfachsten Oefen mit ersterer Anzündungsmethode wird bei Oberndorf in Würtemberg benutzt. Er besteht aus einem geraden, oben überwölbten Cylinder von 9 Fuß Höhe und $5\frac{1}{2}$ Fuß Durchmesser im Lichten und hält ungefähr 80 Ctnr. Torf. Das Kuppelgewölbe ist bis auf die Oeffnung *i* (Fig. 864) ganz geschlossen, diese wirkt als Schornstein und dient zur Verstärkung oder Schwächung des Zuges und zum Einbringen des Torfes. Die innere Mauer ist 15 Zoll stark, in einem gleich weiten

*) Aeltere Literatur in Kerl's Handb. d. metallurg. Hüttenkunde 1861, I. 274.

**) Vogel, Der Torf, S. 103; Angerstein in Dingler's Journ. 179, 299; Rogers im Polyt. Centralbl. 1855, S. 1298; Staltacher Methode: Dingler's Journ. 152, 272; Jüngst's Methode in Mittheilung. d. Hannov. Gew.-Ver. 1865, Hft. 2, S. 88; Verfahren zu Josephsthal in Leoben. Jahrb. Bd. 15, S. 238.

Abstande ist eine zweite gleich starke Mauer aufgeführt und beide durch Bogen d mit einander verbunden. Das Ganze gewinnt somit mehr Halt und wird durch Abkühlung von außen geschützt, da die Zwischenräume C mit schlechten Wärmeleitern angefüllt sind. Die obere Oeffnung i kann durch die Platte K, wenn es erforderlich ist, luftdicht verschlossen werden. Am unteren Theile ist eine zweite Oeffnung zum ersten Einbringen und Anzünden; diese wird durch die eiserne Platte f abgesperrt und beim Verkohlen der zwischen dieser und der Platte e befindliche Raum von g aus mit Sand gefüllt, um dort keine Luft einströmen zu lassen. Die Luft findet durch die drei Reihen eiserner Röhren nn, welche in passenden Ent-

Fig. 864.



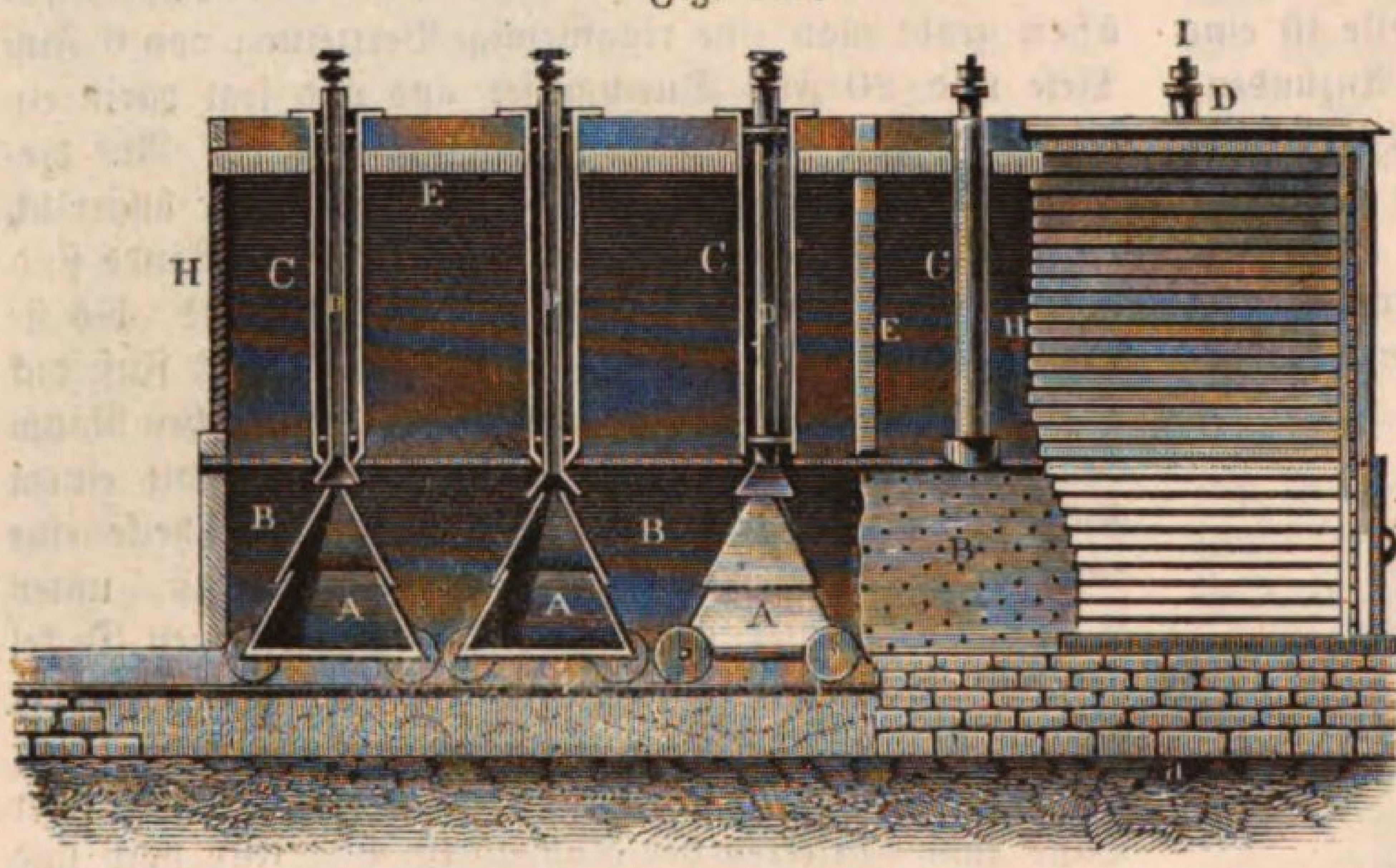
fernungen rund um den Ofen vertheilt sind, Zutritt und dieser kann durch Oeffnen oder Schließen der Röhren beliebig regulirt werden. Beim Füllen bringt man die ersten Partien Torf durch die untere Thür, schichtet diese sorgfältig auf, läßt seitwärts einen großen Canal zum Einbringen des Feuers und mehrere kleinere, welche von den Luftlöchern zum Mittelpunkte führen. Nachdem der Raum bis zur Höhe der Thür vollgebaut ist, verschließt man diese und wirft den Rest durch die obere Oeffnung hinein. Es bleiben dabei durch die unregelmäßige Lage der Stücke so viel Räume frei, daß ein hinreichender Zug stattfinden kann. Nach dem Entzünden läßt man zuerst alle Oeffnungen frei; bald bemerkt man, indem man durch die untersten in den Ofen blickt, daß die Lage in dieser Gegend vollständig im Brande ist. Die untere Reihe wird dann durch Thonstöpsel verschlossen. Das Feuer breitet sich allmälig bis zur zweiten Reihe aus, die dann ebenfalls abgesperrt wird. Endlich ist die Masse auch in der dritten Reihe zur Weißgluth gekommen, dann bleibt nur noch oben die Oeffnung i theilweise offen und wird auch geschlossen, sobald kein Rauch mehr daraus entweicht. Die Verkohlung ist gewöhnlich in 48 Stunden beendigt, zur Abkühlung sind dann 6 bis 8 Tage erforderlich. Um diesen Aufenthalt zu vermeiden, hat man in manchen Gegenden unter dem Ofen einen großen gemauerten Behälter angebracht, in den die rothglühenden Kohlen fallen, indem man eine während der Verkohlung durch einen Schieber verschlossene Oeffnung frei macht und so den Ofen entleert.

Bei der Errichtung der **böhmischen Verkohlungsöfen** gräbt man eine ringförmige Vertiefung von 6 Fuß Tiefe und 20 Fuß Durchmesser aus und legt darin ein 9 Zoll starkes Fundament von Ziegelsteinen. Auf diesem werden die Wände des Ofens erbaut, der äußerlich die Form eines Kegelabschnittes hat. Die Wände sind unten 5 Fuß stark und verjüngen sich aufwärts, bis sie oben bei einer Höhe von 16 Fuß nur noch 2 Fuß dick sind, und bilden so im Innern einen cylindrischen Raum von 10 Fuß Durchmesser. Der Ofen ist mit einem Kuppelgewölbe bedeckt, in dessen oberstem Theile eine conische Oeffnung frei bleibt, die oben 3 Fuß, unten 2 Fuß Durchmesser hat und durch einen eisernen Deckel verschlossen werden kann. In der Mitte der Höhe der Kuppel sind außerdem in gleich weiten Entfernungen vier kleinere Oeffnungen angebracht. Die Oeffnung an der Basis zum Entleeren der Kohlen ist $4^1/_2$ Fuß hoch und $2^1/_2$ Fuß weit, während der Verkohlung wird sie mit Ziegeln vermauert. Am Boden des Ofens, concentrisch mit der Peripherie und senkrecht unter den vier Oeffnungen der Kuppel, bildet man einen Canal von 9 Zoll Breite und 15 Zoll Tiefe, zwei andere schneiden diesen und kreuzen sich in rechten Winkeln unter der Hauptöffnung und einer derselben mündet unter der großen Thür. Ehe man die Beschickung in den Ofen bringt, füllt man diese Canäle mit Reisig und bedeckt sie mit zwei Zoll von einander entfernt liegenden Ziegeln, dann werden fünf Quandelpfähle, welche von den Durchschneidungspunkten der Canäle zu den oberen Oeffnungen reichen, errichtet und um diese der Torf möglichst dicht aufgeschichtet. Nach dem Füllen zieht man die Pfähle heraus und hat dann Schornsteine vom Boden ausgehend und im Gewölbe mündend. Das Reisig wird darauf vorn entzündet, das Feuer verbreitet sich rasch durch die Canäle und entzündet bald die ganze Masse. Die sämmtlichen Oeffnungen werden frei gelassen, bis eine helle Flamme aus dem Dome dringt, dann verschließt man den Canal an der Basis, bedeckt die Zuglöcher in der Kuppel lose mit eisernen Platten und versperrt sie erst gänzlich, wenn die daraus hervorbrechenden Flammen aufgehört haben zu erscheinen.

Vor einigen Jahren führte J. W. **Roger** zu Perrymullen in **Irland** einen Apparat zum Trocknen und Verkohlen des Torfes ein, der in Fig. 865 im Längen- und in Fig. 866 im Querdurchschnitt gezeichnet ist. Er besteht aus einer Hütte, deren vordere und hintere Wand E aus bretternen Schirmen besteht und zum größten Theile offen ist. In der Mitte der Flur ist ein gemauerter Canal von 6 Zoll Tiefe, dessen Boden und Seitenwände mit zusammengenieteten Eisenplatten bedeckt sind. An den Seiten desselben befindet sich ein Schienenweg, auf dem die eisernen, mit kleinen Rädern versehenen Verkohlungsöfen AA befindlich sind. Die Oefen sind aus Eisenblechen zusammengefügt und werden durch starke Rahmen zusammengehalten; sie haben die Form einer viereckigen Pyramide, deren Basis aus einem

durchlöcherten Blech besteht und einige Zoll über dem unteren Rande ruht. Die Oefen werden gefüllt, indem man sie umkehrt, den Boden entfernt und dann den Torf hineinbringt. Der Boden wird darauf wieder einge-

Fig. 865.



gleich weiten Entfernungen von einander abstehen, bis zum Dache der Hütte. Innerhalb der letzteren sind engere Röhren DD angebracht, welche verschiebbar sind und gerade auf die obere Oeffnung der Oefen passen, sie bilden die Schornsteine und werden, wenn die Oefen herausgezogen werden sollen, in die Höhe geschoben. Sie sind in Fig. 865 in den verschiedenen Lagen gezeichnet. Der Raum zwischen den Schirmen B und den Wänden der Hütte dient zum Trocknen des Torfs, dieser wird dort auf Hürden aufgeschichtet und verbleibt 4 bis 5 Tage darin, nachdem er vorher an der Luft schon möglichst ausgetrocknet ist. Die Seitenwände der Hütte bestehen aus Jalousien HH, die beliebig geöffnet oder geschlossen werden können, um den Zutritt der Luft zu dem trocknenden Torf nach Belieben vermehren oder verringern zu können.

Der Zug in den Oefen wird durch die mittelst des Stabes e zu bewegende Klappe d regulirt. Der Inhalt wird entzündet, indem man unter jeden Ofen in den Canal etwas Reisig bringt und dieses in Brand setzt. Die Flamme dringt durch den durchlöcherten Boden und bewirkt die Verbrennung eines Theils des Torfs, die durch den kräftigen Zug des Schornsteins befördert wird. Die Erhitzung wird unterbrochen, sobald die Verkohlung beendigt ist und kein Rauch mehr aus dem Schornstein entweicht. Die Klappen d werden darauf verschlossen und der Canal so weit mit Wasser gefüllt, daß dieses gerade den Rand des Ofens berührt, wodurch jeder Luftzutritt verhindert wird. Jeder Ofen verkohlt ungefähr 600 Pfd. Torf in 5 Stunden und dieser liefert eine Ausbeute von 23 bis 25 Proc. Kohle.

Verkohlung in Retortenöfen. Hierunter versteht man geschlossene, gemauerte oder eiserne Apparate, welche durch eine besondere äußere Feuerung erhitzt werden. Derartige Oefen werden am häufigsten angewendet, weil sie bei gutem Ausbringen festere, dichtere Kohks geben, auch ein Auffangen der Destillationsproducte gestatten. Obgleich die gemauerten Apparate

legt, der Ofen in seine richtige Stellung versetzt und auf dem Schienenwege über den Canal gerollt. Der Ofenraum ist mit einem Schirme von Eisenblech BB umgeben, von diesem gehen eiserne Röhren CC, die in

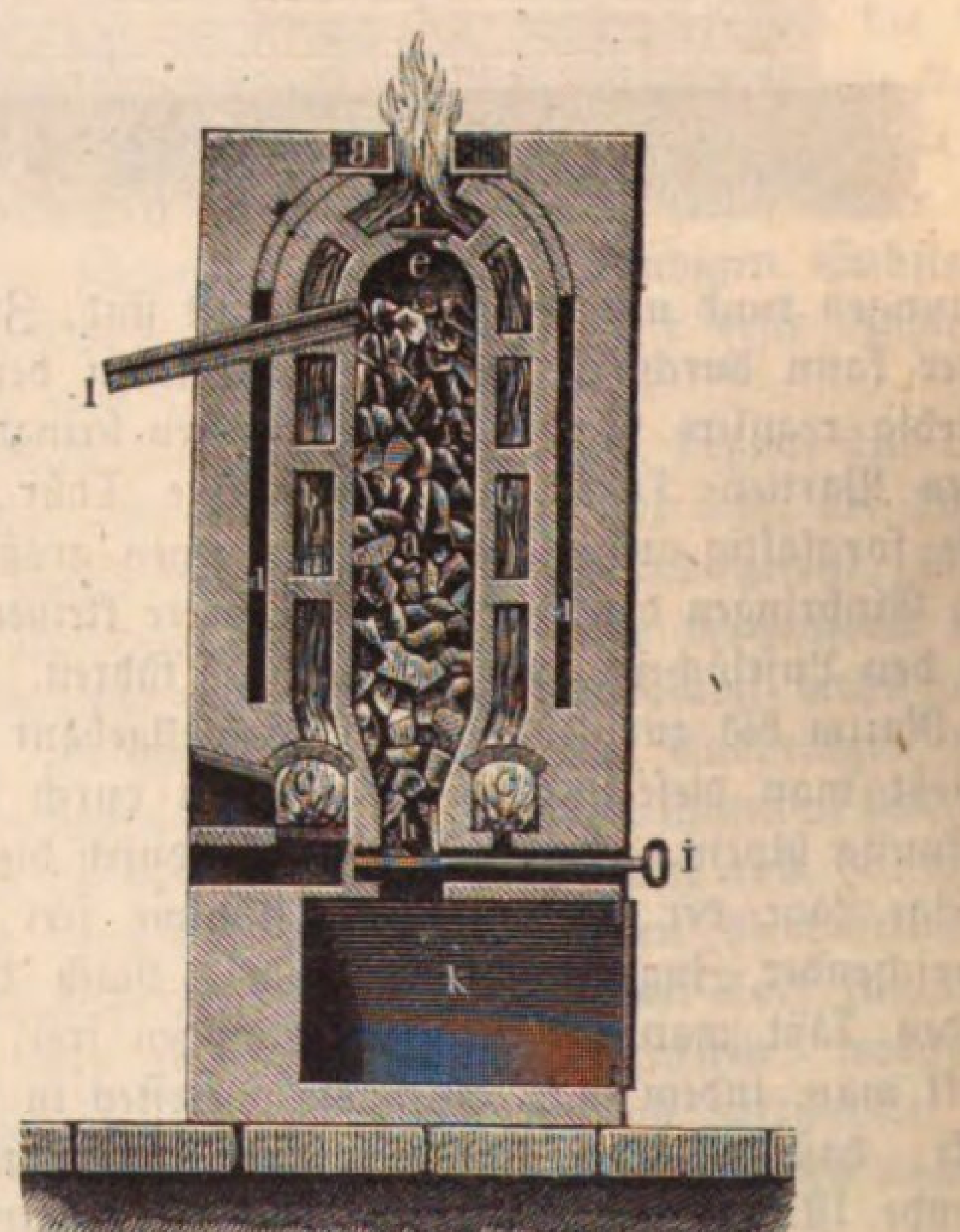
Fig. 866.



mehr Brennmaterial zum Heizen verlangen als eiserne, so kommen sie doch wegen ihrer größeren Production häufiger in Anwendung.

Bei einem solchen Ofen zu **Crouy-sur-l'Ourcq** bei Meaux (Fig. 867) findet die Verkohlung in dem Cylinder a Statt, der von außen durch die Feuerungen

Fig. 867.

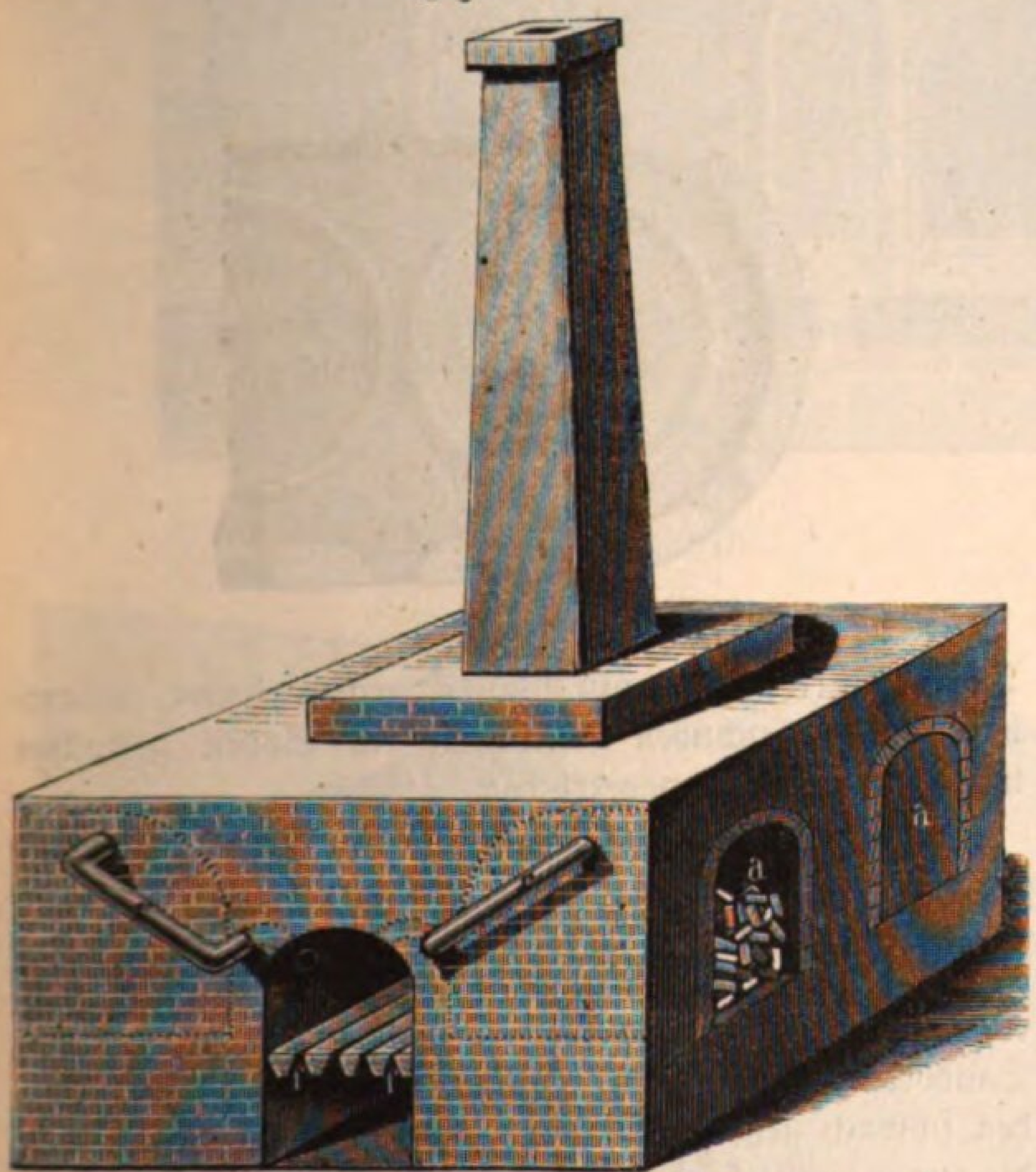


cc geheizt wird. Die Flamme und heiße Luft circulirt in dem spiralförmigen Zuge bb, der den Cylinder umgiebt. Die Räume dd sind entweder leer oder mit einem schlechten Wärmeleiter gefüllt, um die Hitze zurückzuhalten. Der Torf wird durch die obere Oeffnung e in den Ofen gebracht, diese wird während der Verkohlung

durch die eiserne Platte *f* verschlossen; die Verbrennungsproducte der Feuerungen *cc* entweichen durch die Oeffnung *g*, die Gase und Dämpfe des Ofens gelangen durch das Rohr *l* in einen gewöhnlichen Condensationsapparat, in dem die verdichtbaren Körper zurückgehalten werden, während die Gase in den Feuerraum geleitet werden und durch ihre Verbrennung die zur Destillation erforderliche Wärme liefern. Nach beendigter Verkohlung entfernt man den Schieber *i*, die glühende Kohle fällt durch den Canal *h* in den verschließbaren gemauerten Raum *k* und bleibt darin so lange, bis sie völlig erkaltet ist, während der heiße Ofen gleich wieder gefüllt wird.

In der Nähe von Paris benutzt man, nach Angerstein, einen von Ziegelsteinen aufgeführten Ofen; derselbe hat die Gestalt eines länglichen Vierecks von 20 Fuß Länge, 15 Fuß Breite und 10 Fuß Höhe. An jeder der beiden kurzen Seiten führen zwei Oeffnungen *aa* (Fig. 868) zu zwei gewölbten Räumen, welche 8 Fuß

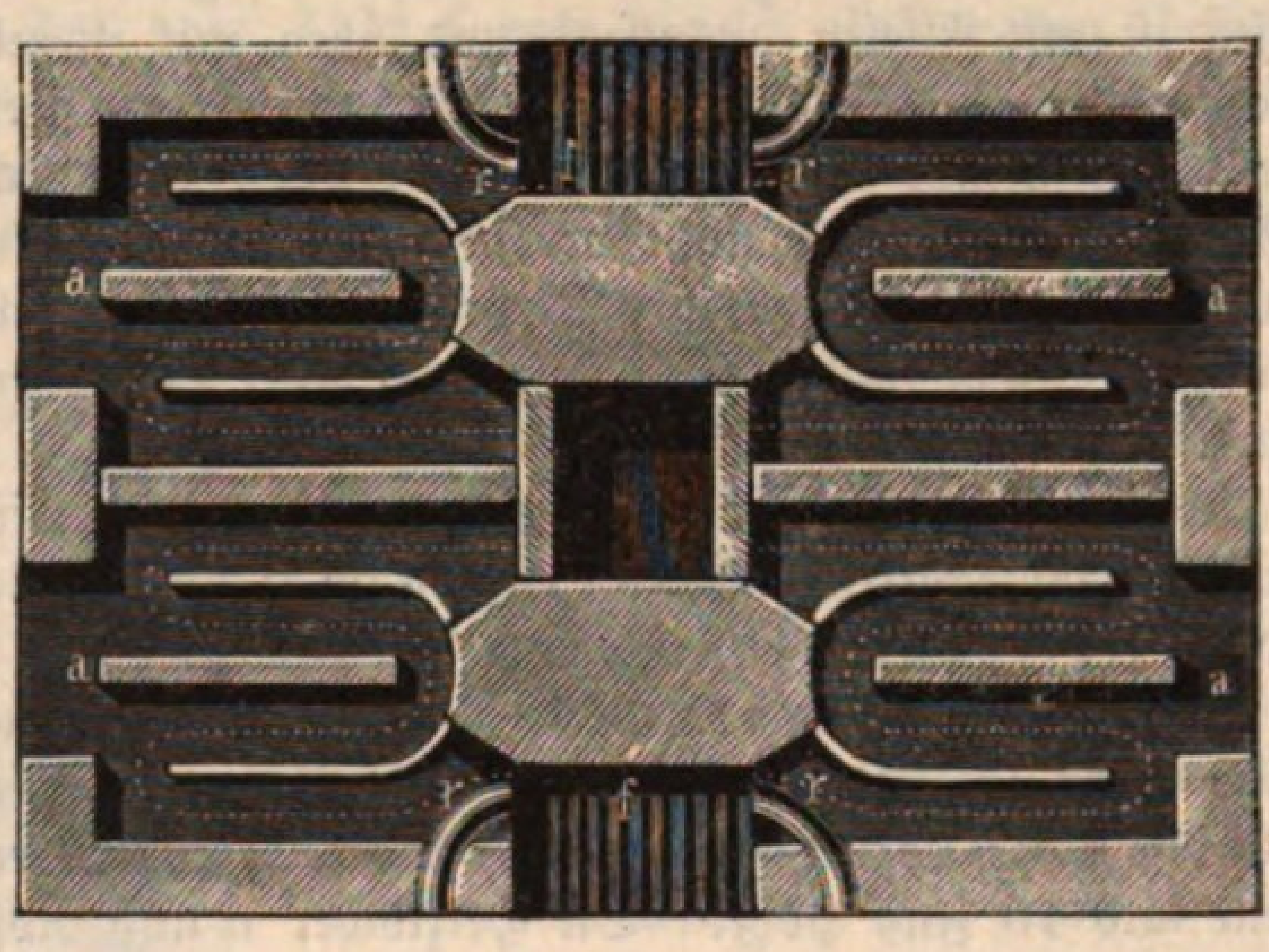
Fig. 868.



tief, 4 Fuß breit und eben so hoch sind, deren Wandstärke 6 Zoll beträgt. Im Scheitel eines jeden dieser Räume ist ein eisernes Rohr *r* von 9 Zoll Durchmesser angebracht, welches seitlich in den Feuerraum *f* mündet und durch welches die bei der Verkohlung gebildeten Gase und Dämpfe in den Feuerraum entweichen. Dieser hat eine Roststäche von 6 Quadratfuß und liegt zwischen je zwei Retorten an der langen Seite des Ofens; von hier wird das Feuer durch gemauerte Züge so geleitet, daß es die Verkohlungsräume von allen Seiten umgiebt. Die unter der Sohle liegenden Züge sind im Grundriß Fig. 869 angedeutet. Der Zug des Feuers wird durch einen in der Mitte stehenden gemeinschaftlichen Schornstein von 25 Fuß Höhe bewirkt.

Bei der Verkohlung werden die gewölbten Räume mit Torf ganz angefüllt, wobei man darauf zu achten hat, daß die Torfstücke dicht zusammengepackt und Zwischenräume möglichst vermieden werden; darauf werden die Oeffnungen durch eiserne Thüren verschlossen und

Fig. 869.



alle Spalten mit Lehm lutirt, nur in der Mitte der Thür bleibt eine kleine runde Oeffnung von 1 Zoll Durchmesser. Nachdem Alles so vorgerichtet ist, entzündet man das Feuer und unterhält es so lange, bis durch das Blechrohr keine Dämpfe mehr entweichen, was gewöhnlich in 40 bis 43 Stunden erreicht ist. Der verkohlte Torf wird dann mittelst eiserner Harken in große, mit dicht schließendem Deckel versehene eiserne Kasten gezogen, worin er erkaltet. Die größeren Stücke der Kohlen werden ohne Weiteres in den Handel gebracht, den pulvrigen Abfall besprengt man mit Lehmwasser und formt aus der feuchten Masse Ziegel von 6 Zoll Länge, 2 Zoll Höhe und $1\frac{1}{4}$ Zoll Breite, welche nach dem Trocknen an der Luft ein sehr brauchbares Brennmaterial liefern und von denen ein Arbeiter täglich mit der Hand 700 Stück fertigen kann. Die Fabrikation solcher Ziegel mit Maschinen werden wir später beschreiben.

Dasselbe Princip der Verkohlung wurde schon im Jahre 1786 von Thillaye-Platel und Lebon angewendet. Sie verkohlten den Torf in eisernen Cylindern, leiteten die Dämpfe zuerst in ein besonderes Gefäß, in welchem sich Theer abschied, und erst von da in den Feuerraum.

Die Verkohlungsöfen in Ostfriesland haben ein massives Fundament von 16 Fuß Länge, 13 Fuß Breite und 2 Fuß Dicke, auf diesem ist ein viereckiger Ofen errichtet von 12 Fuß Länge, 5 Fuß Breite und $8\frac{1}{2}$ Fuß Höhe. Die Endmauern sind 5 Fuß stark, die Seitenwände aber nur 6 Zoll; parallel mit letzteren in einer Entfernung von 18 Zoll sind zwei andere 2 Fuß starke Mauern aufgeführt, die Endmauern werden so weit fortgeführt, daß sie mit diesen Umfassungswänden zusammenstoßen. Das Ganze wird von einem Bogen überspannt, so daß der innere Ofen oder die Retorte mit einem Mantel umgeben ist. Der Zwischenraum dient zur Heizung des inneren Ofens; zu diesem Zwecke ist an beiden Seiten ein Heerd von 12 Zoll Breite und 18 Zoll Tiefe mit Rosten und Aschenfall angebracht, die Verbrennungsproducte circuliren um die Retorte

und entweichen endlich am oberen Theile derselben in einen Schornstein. An der vorderen Seite führt eine 5 Fuß hohe und 8 Fuß breite Thür in den inneren Raum und dient zum Füllen und Entleeren, sie wird während der Verkohlung luftdicht verschlossen. In dem Boden der Retorte ist der Länge nach ein Canal ausgeschnitten, dieser ist mit Fliesen ausgesetzt und oben mit Ziegeln lose bedeckt. Der Theer sammelt sich darin an und fließt durch eine Rinne in eine nahe beim Ofen befindliche Cisterne, von wo die nicht verdichtbaren Producte ins Feuer gelangen und durch ihre Verbrennung die Erhitzung befördern. Ein solcher Ofen liefert bei jeder Beschickung nahezu 20 Centner Kohlen.

Neuere Apparate zur Erzeugung von Torfkohlen für den Eisenhohofenbetrieb sind zu Lingen im Hannoverschen und zu Josephsthal in Böhmen in Anwendung.

Jüngst's Apparat zu Lingen besteht aus einer Reihe neben einander liegender conischer Oefen *A* (Fig. 870 bis 873) von 9 Fuß unterer und $4^1/_2$ Fuß oberer Weite und 15 Fuß Höhe. Die Heizlöcher *c* und Rost

Fig. 870.

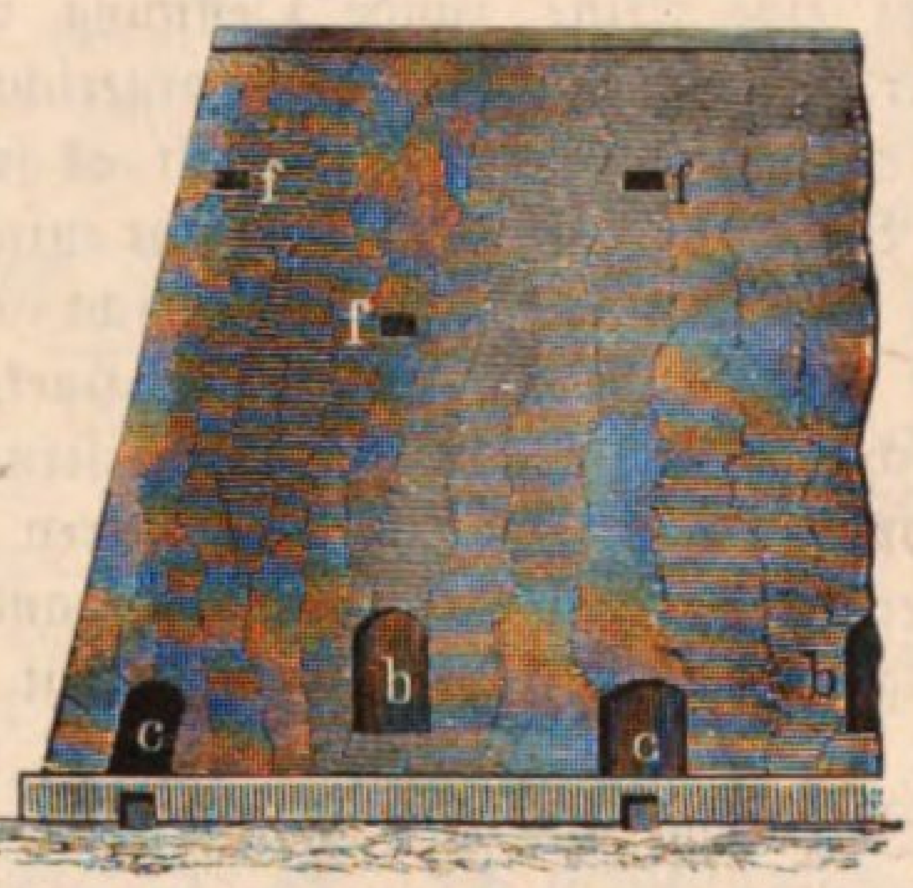
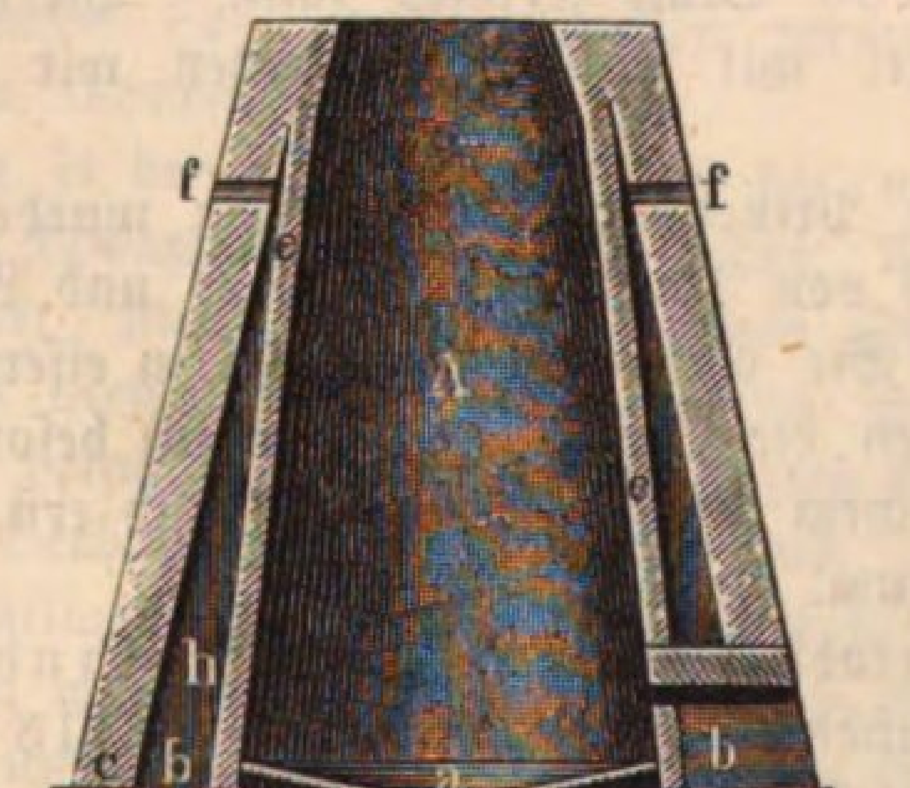


Fig. 871.



d haben 20 Zoll Breite und 24 Zoll Höhe mit 1 Quadratfuß Rostfläche. Die Gase von der Feuerung umspielen den inneren Mantel *e* und entweichen durch die Zuglöcher *f*. *g* sind Spitzbögen zur Verstärkung der Außenöfen. Der Zwischenraum *h* beträgt unten $1^1/_2$ Fuß. Die Außenöfen sind $1^1/_2$ Stein stark, die Innenöfen auf 5 Fuß Höhe $^1/_2$ Stein stark und die übrigen 10 Fuß aus Barnsteinen gemauert. Fig. 870 Voransicht, Fig. 871 Querdurchschnitt, Fig. 872 Längendurchschnitt, Fig. 873 Grundriß.

Man verwendet zum Verkohlen Torf aus dem Burtanger Moor, welcher zu Hesepe mittelst horizontalen Stichs genommen und in Ringen lufttrocken gemacht wird; ferner Baggertorf aus dem Moor zu Rupeneſt.

Fig. 872.

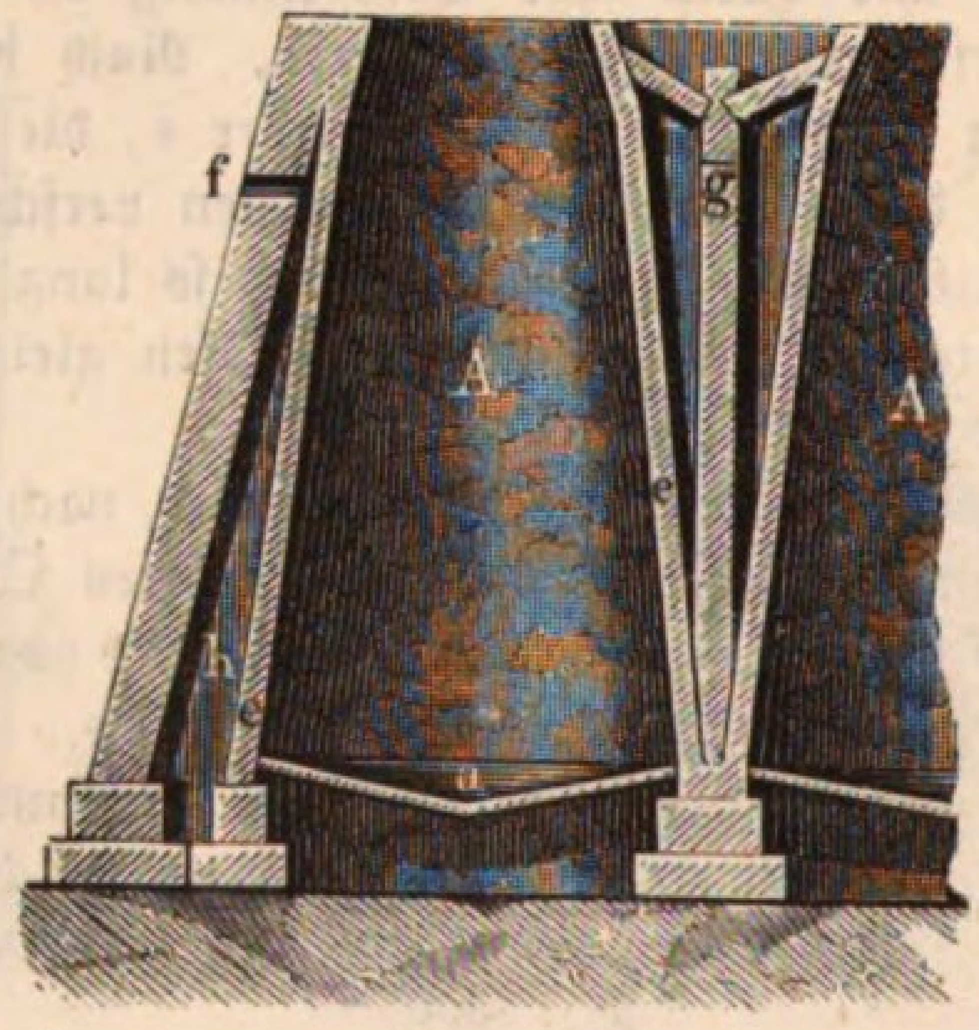
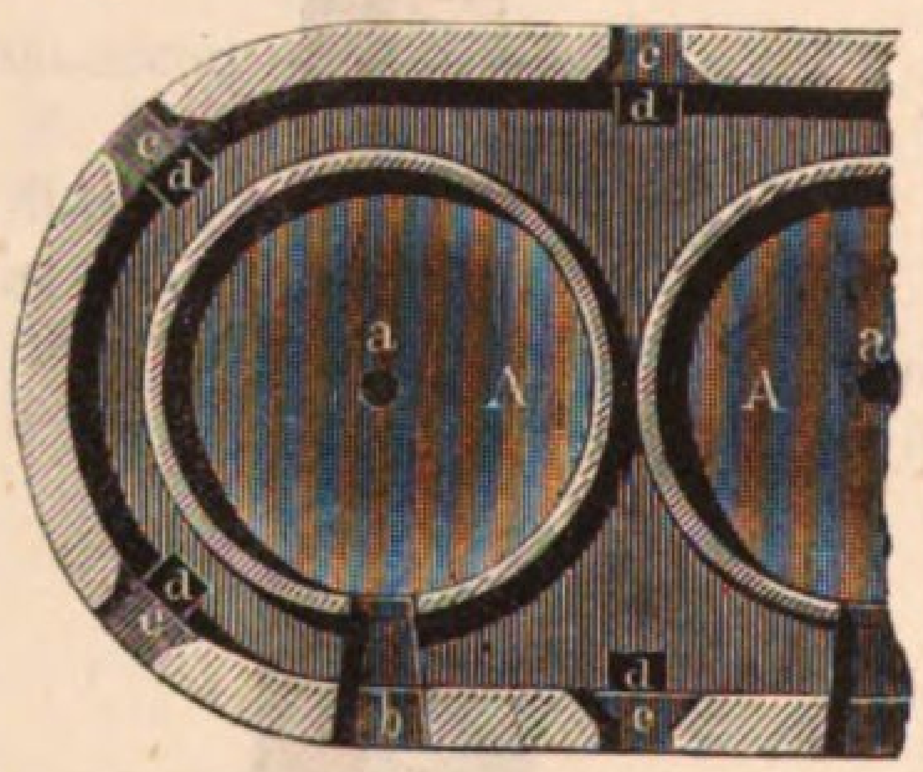


Fig. 873.



Der Baggertorf wird mit Wasser durchgearbeitet, wiederholt mit Holzschuhen getrampelt, in Soden gestochen und diese in Ringen getrocknet.

Nachdem die Abzugsöffnung *a* am Boden vorsichtig überbaut, wird der Torf regelmäßig im Ofen aufgeschichtet, dann der Ofen von oben völlig gefüllt, die 2 Fuß weite und 3 Fuß hohe Austrageöffnung *b* vermauert und die Ofenmündung mit einem Blechdeckel mit Sandverschluß versehen. Anfangs wird etwa 24 Stunden schwach geheizt, dann 60 Stunden stark, wobei man die aus *a* ausfließenden Flüssigkeiten beobachtet. Fangen die anfangs wäßrigen, dann theerigen Theile an zu riechen, so verschließt man alle Heiz- und Zugöffnungen und nimmt den Kohks nach drei Tagen heraus, so daß die ganze Operation etwa 7 Tage dauert. Diese Torfbereitungsmethode geschieht nach dem Princip, den Torf langsam zu erhitzen und die wäßrigen Flüssigkeiten zu entfernen, dagegen die theerigen in dem oberen Theile des Ofens zurückzuhalten und sie bei der Abkühlung in den porösen, zerreiblichen Kohks zurückzuführen und ihn dadurch fest und dicht zu machen. Die oberen Theile sind die besten. Rasche und starke Hitze ist sehr schädlich.

Ein Ofen liefert per Woche 23 Ctnr. Kohks bei $^1/_3$ bis $^1/_2$ Brennmaterialverbrauch des zu verkohlenden Torfes. Leichter Torf giebt 40, Baggertorf 60 Proc. Kohks dem Gewichte nach, je nach dem Grade der Verkohlung. Der Kohks ist dicht, fest, hält nur 2 bis 3

Proc. Asche und Spuren von schwefelsauren und phosphorsauren Salzen; 1 Th. Kohks reducirt 27 bis 28 Th. Blei. Die Kohks werden auf den Eisenhütten zu Meppen, auf Holterhütte und zu Wietmarschen mit günstigem Erfolg zur Roheisenerzeugung verwendet. Loco Bahnhof Lingen kosten 100 Pfd. Kohks 12 Gr. 5 Pfg. Der absolute Wärmeeffect von Holzkohlen, Torfkohlen und Kohks von Bochum und Dortmund stellt sich wie 100 : 97,5 : 107,5 : 107,3.

Zu Josephsthal in Böhmen sind 15 Oefen

Fig. 874.

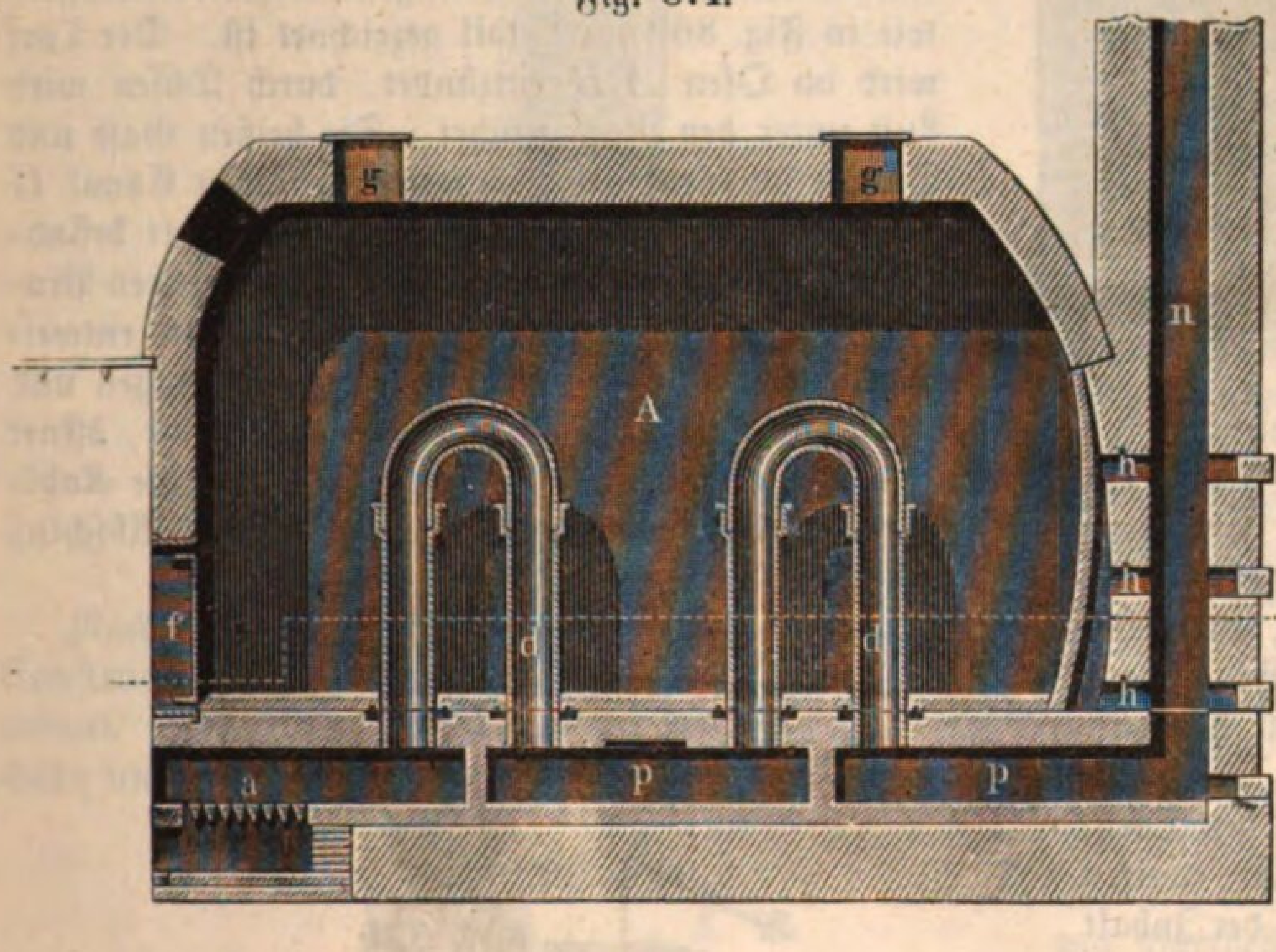
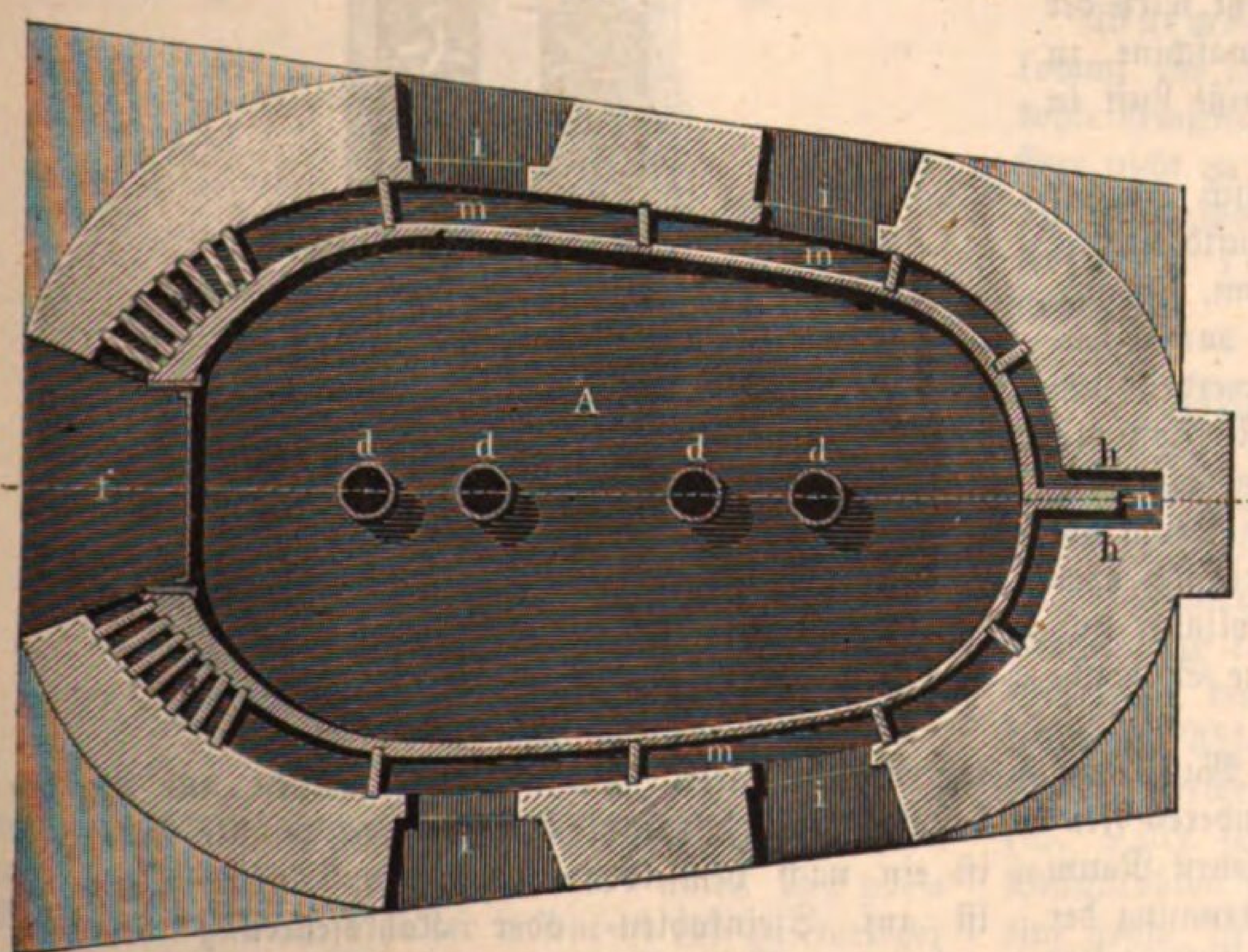


Fig. 875



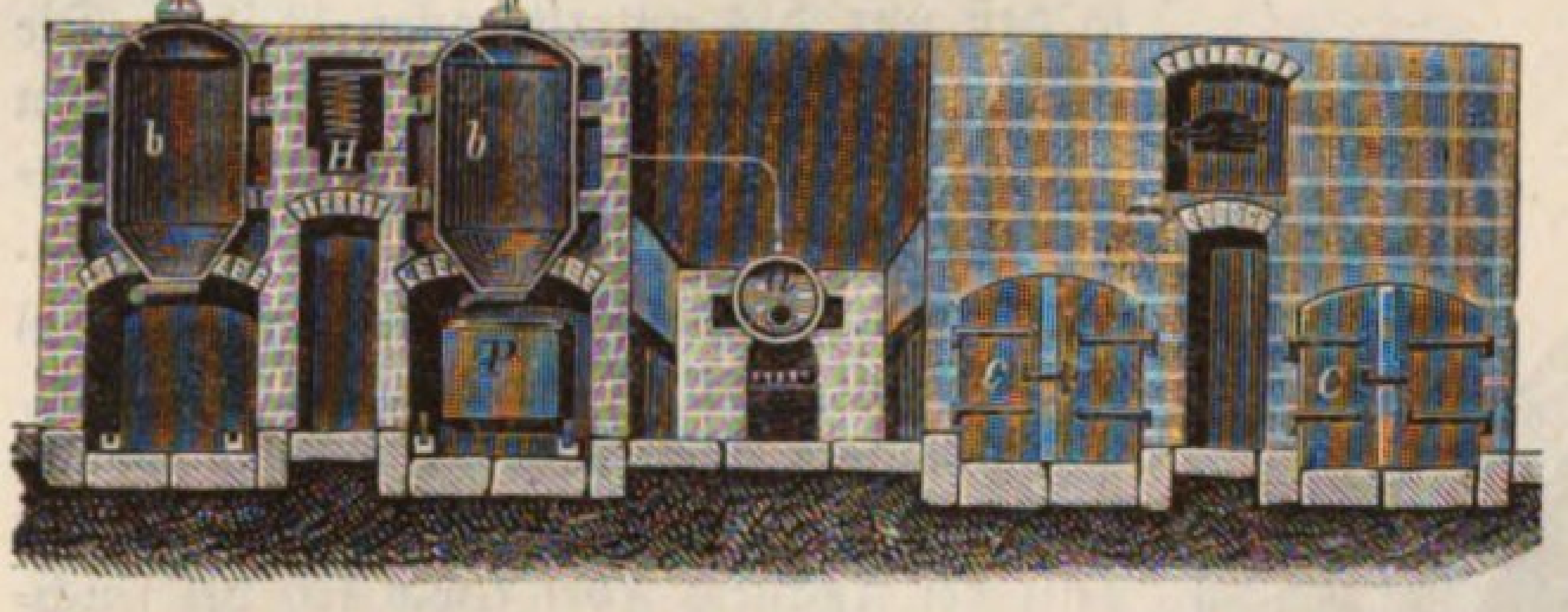
von nachstehender Construction (Fig. 874 u. 875) im Gange. *A* gemauerter eiförmiger Ofen von 14 Fuß Länge; der Radius des Kreises am weiteren Ende mißt 4 Fuß 3 Zoll, am engeren 3 Fuß 9 Zoll. Man feuert sowohl auf dem Mittelrost *a*, als auch auf den Seitenrosten *b* und läßt die heißen Verbrennungsproducte sowohl unter der Sohle in einem 12 Zoll hohen Canal *p* hinziehen, als auch in dem Zwischenraume *m* die Wände des Ofens *A* davon umspielen und sie endlich in die 12 Zoll weite Esse *n* durch 6 Zoll hohe Canäle *h* abziehen. Zur Erhitzung des Torfes im Innern circuliren die Feuergase in den 9 Zoll weiten Röhren *d*. Nachdem der Ofen mit etwa 800 Cubikfuß Torf durch die 2 Fuß 9 Zoll hohe Thür *f* und die 12 Zoll weiten Oeffnungen *g* gefüllt und diese geschlossen worden, beginnt man langsam zu heizen bei allen 3 offenen Registern *h*, später wird das oberste und zuletzt auch das mittlere geschlossen, so daß nur das unterste offen bleibt. Die flüchtigen Destillationsproducte entweichen durch zwei im Gewölbe angebrachte achtzöllige Abzugsröhren in einfache Vorlagen. Haben sich nach 6- bis 8-stündiger Heizung in letzteren schon Wasserdämpfe condensirt, so füllt man nochmals Torf durch *g* nach und wiederholt dies noch einige Male. Man heizt bei trocknem Torf etwa 45, bei feuchtem bis 60 Stunden und zwar so lange, bis die Destillation nebst dem rein abfließenden Theer abermals ein weinroth aussehendes Zersetzungsproduct zeigt und der Condensirapparat trotz fortgesetzter Heizung sich allmälig abkühlt. Man öffnet alsdann die hohen zugemauert gewesenen Luken *i* und läßt durch dieselben zur Abkühlung Luft in den Zwischenraum *m* während dreier Tage eintreten. 1000 Stück Torfziegel von 10 Zoll Länge, 5 Zoll Höhe und 5 Zoll Breite geben mit 462 Ziegeln als Feuerungsmaterial 24,69 Cubikf. Kohle, von denen ein Cubikfuß bei Fasertorf 7, bei Specktorf 12 Pfd. wiegt. Torfkohle von letzterem ersetzt beim Hohofenbetrieb weiche Scheitholzkohle vollständig. Auch zum Eisenfrischen kann die Torfkohle verwendet werden. Die Beschaffenheit des Torfes ergiebt sich aus nachstehender Tabelle:

	Dichter Fasertorf.	Fester Fasertorf.	Specktorf.
Wassergehalt	18	26	20
Kohle	30,00	33,43	30,34
Theer	6,00	4,68	6,96
Theerwasser	33,00	42,50	37,50
Gase	31,00	19,29	25,20
Aschengehalt bei Torf	1,24	1,35	1,87
„ bei Kohle	3,33	2,99	4,93
Spec. Gew. bei Torf	0,26	0,52	0,48
„ „ bei Kohle	0,230	0,208	0,355

Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf. Vignoles hat ein Patent für das Trocknen, Comprimiren und Verkohlen des Torfes genommen und bewirkt letzteres durch Erhitzen in einem Dampfstrome von 240 bis 250°, ersteres durch eine Centrifugalmaschine, welche das Wasser aus der Masse herausschleudert und diese bedeutend verdichtet. Der Torf wird dann entweder an der Luft oder in mit Dampf

geheizten Räumen völlig ausgetrocknet und in Cylindern, in welche überhitzter Dampf getrieben wird, verkohlt. Fig. 876 giebt an der einen Seite einen Längendurchschnitt, an der anderen Seite eine vordere Ansicht des dazu gebrauchten Apparats. *a* ist der Durchschnitt eines Dampfkessels, er ruht über einem Feuerraume, dessen Züge, nachdem sie um den Kessel gegangen sind, sich um die Cylinder *b* verbreiten und endlich die Verbrennungsproducte in den

Fig. 876.



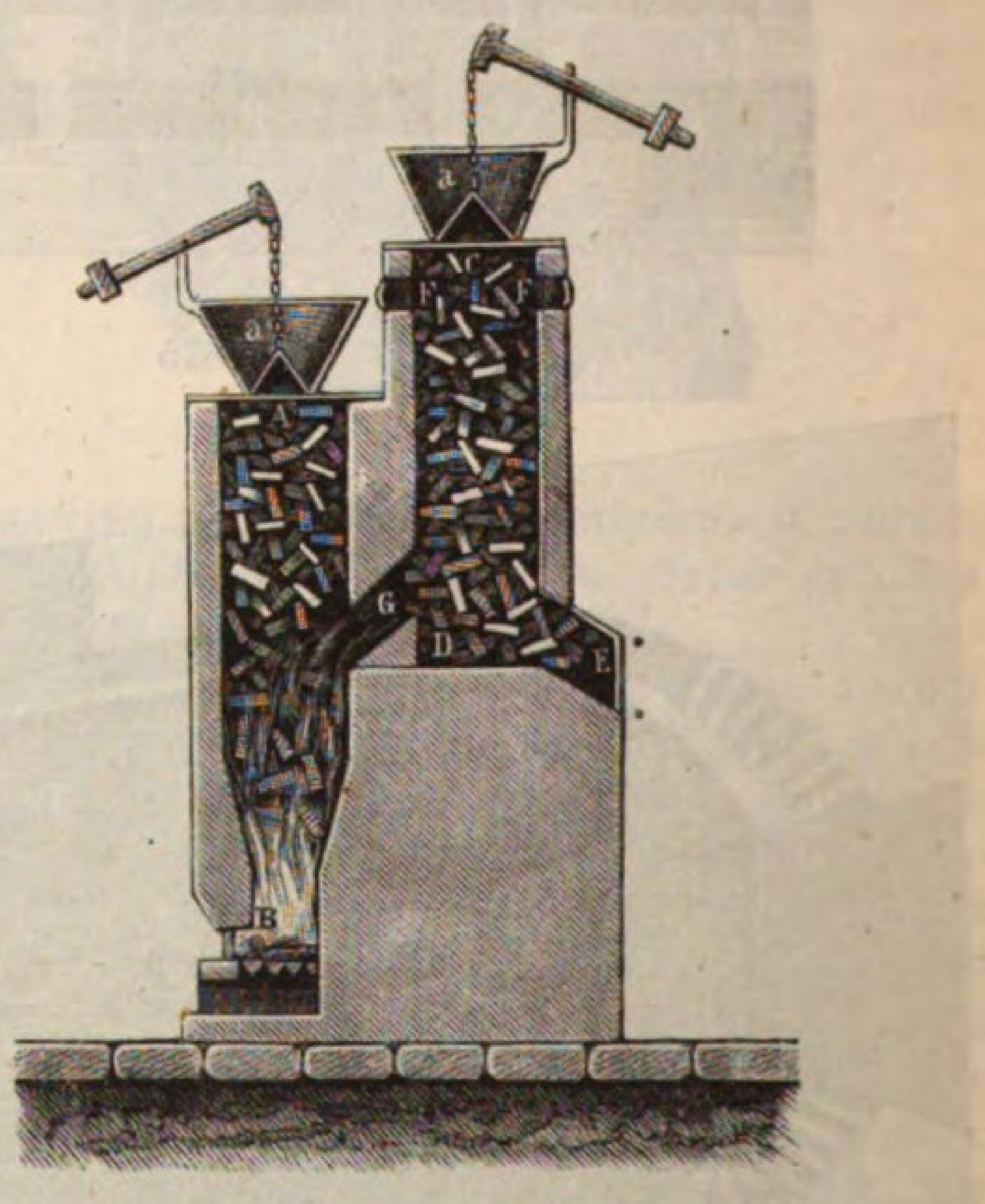
Schornstein leiten. Zwei der Verkohlungscylinder sind bei *bb* im Durchschnitt gezeichnet, an jeder Seite des Kessels liegen 6 derselben, zwischen je zwei Cylindern ist ein Schlangenrohr *H* angebracht. In diesem wird der Dampf entweder durch die entweichende Hitze des Kesselfeuerraums oder durch ein eignes Feuer auf die erforderliche Temperatur gebracht. Von dort gelangt er in den ersten Cylinder, nachdem er diesen passirt hat, geht er durch ein Rohr durch den Ofen, von dort in den zweiten Cylinder, wird im zweiten Schlangenrohr wieder erhitzt u. s. f., so daß der Inhalt sämmtlicher Cylinder an jeder Seite des Kessels durch denselben Dampfstrom verkohlt wird. Zuletzt wird der Dampf noch benutzt, um eine Niederdruckmaschine zu treiben, welche mittelst eines Ventilators heiße Luft in die Trockenräume bringt.

Die Verkohlungsräume sind unten conisch geformt und dort mit einer Klappe versehen, welche luftdicht verschlossen und nach unten geöffnet werden kann. Durch diese fällt die fertige Kohle in die Kasten *P* von Eisenblech, welche ebenfalls luftdicht verschlossen werden, um ein Entzünden der Kohlen zu vermeiden; sie sind mit Rädern versehen und bewegen sich auf einem Schienengleise. Die Thüren *CC* sperren den unteren Raum ab. Im oberen Theile ist eine ähnliche Klappe, die sich aber nach oben öffnet, sie dient zum Füllen der Cylinder und wird, nachdem dieses geschehen ist, durch eine Schraube befestigt.

Verkohlung durch Feuergase. Man leitet Feuergase von einer besonderen oder einer anderen Feuerung in den mit Torf gefüllten, geschlossenen Raum und läßt nur so viel Luft zu, als zur Verbrennung der Gase erforderlich ist. Diese Regulirung des Luftzutritts ist nicht ohne Schwierigkeiten. Am zweckmäßigsten leitet man zur Ueberwindung der Reibungswiderstände Gase und Luft durch ein Gebläse zu, wodurch die Möglichkeit zur Gewinnung der Destillationsproducte gegeben wird. Auf dieses Schwarz'sche Princip ist von Crane nachstehender Ofen (Fig. 877) gegründet. Derselbe verbindet den Ofen, in welchem der Torf durch ein Gebläse verbrannt wird, mit einem zweiten Ofen, welcher ebenfalls mit Torf gefüllt ist und durch den die heißen Gase passiren müssen. Der dort befindliche Torf wird durch die heißen Gase verkohlt, wodurch dann nicht nur die Destillationsproducte, sondern auch eine beträchtliche Menge ausgezeichneter Kohlen gewonnen werden. Der erste Ofen kann so construirt werden, daß er entweder zur Verbrennung von Torf oder von Steinkohlen oder auch von Gas benutzt werden kann.

AB ist der Verbrennungsofen, *CD* der Verkohlungsraum, beide sind durch den Canal *G* verbunden. Sie werden auf dieselbe Weise gefüllt und verschlossen, wie in Fig. 860 im Detail gezeichnet ist. Der Torf wird im Ofen *AB* entzündet, durch Düsen wird Luft unter den Rost geführt. Die heißen Gase und Destillationsproducte gelangen durch den Canal *G* in den zweiten Ofen, passiren durch den dort befindlichen Torf und verkohlen ihn. Die sämmtlichen Producte der Verbrennung und der Destillation entweichen durch die Röhren *FF* zu den Vorlagen und Condensatoren. Nachdem der Torf verkohlt ist, öffnet man die bei *E* befindliche Klappe und läßt die Kohle in eiserne Behälter fallen, in denen sie bei Abschluß

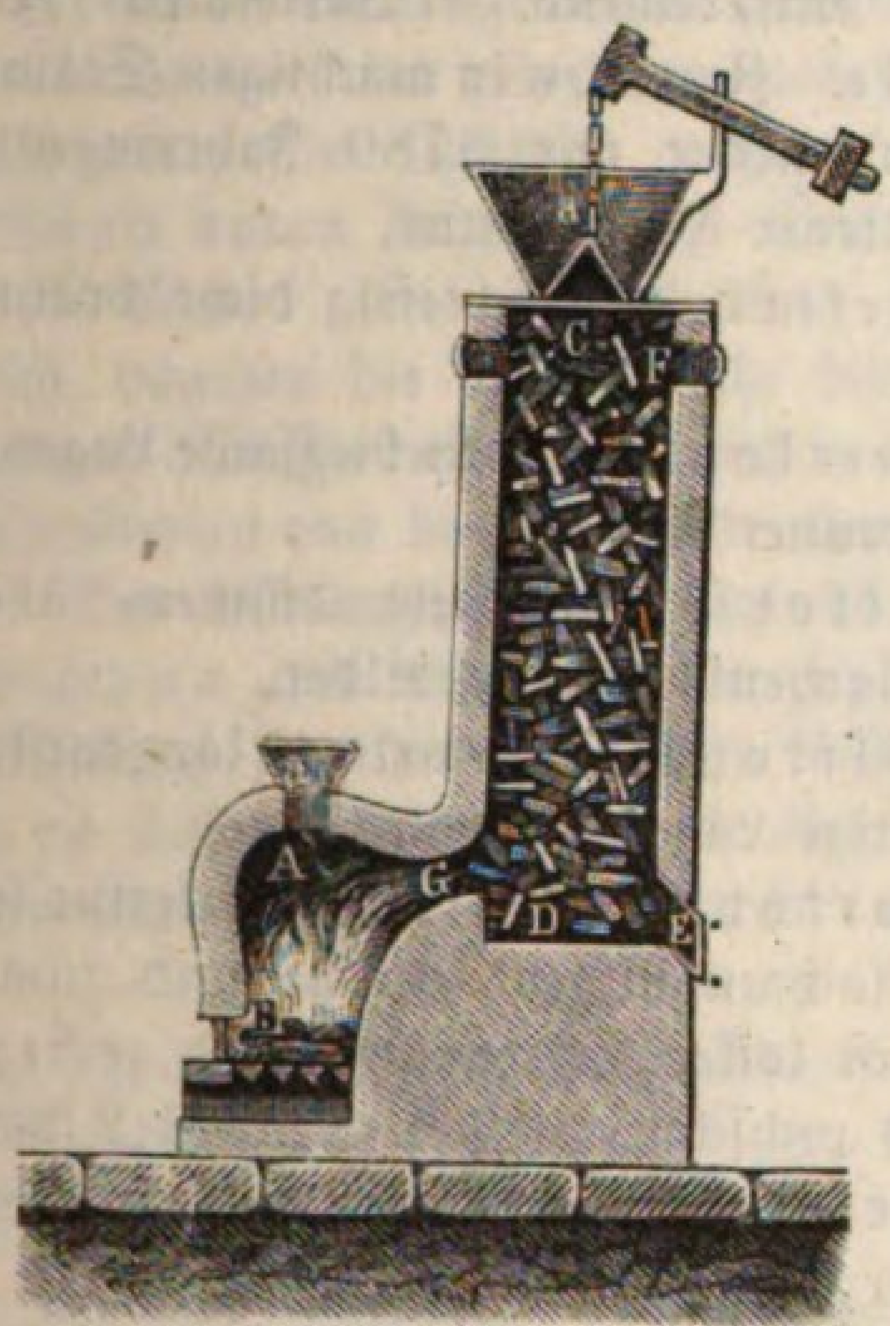
Fig. 877.



der Luft erkaltet. Beide Oefen werden auf die bekannte Weise durch die Trichter *aa* gefüllt. Fig. 878 ist ein nach demselben Princip construirter Ofen, er ist auf Steinkohlen- oder Kohksfeuerung berechnet und ohne Beschreibung aus der Zeichnung verständlich. Der Ofen Fig. 879 dient zur Verbrennung von Gasen; diese gelangen durch den Canal *J* in den Heerd, werden dort entzündet und durch den Luftstrom der Düse *H* angefacht. Der Luftstrom treibt das brennende Gas in den Verkohlungsraum *CD*. Die Quantität des zuströmenden Gases und die Menge der Luft können durch Ventile genau regulirt werden, man läßt dabei

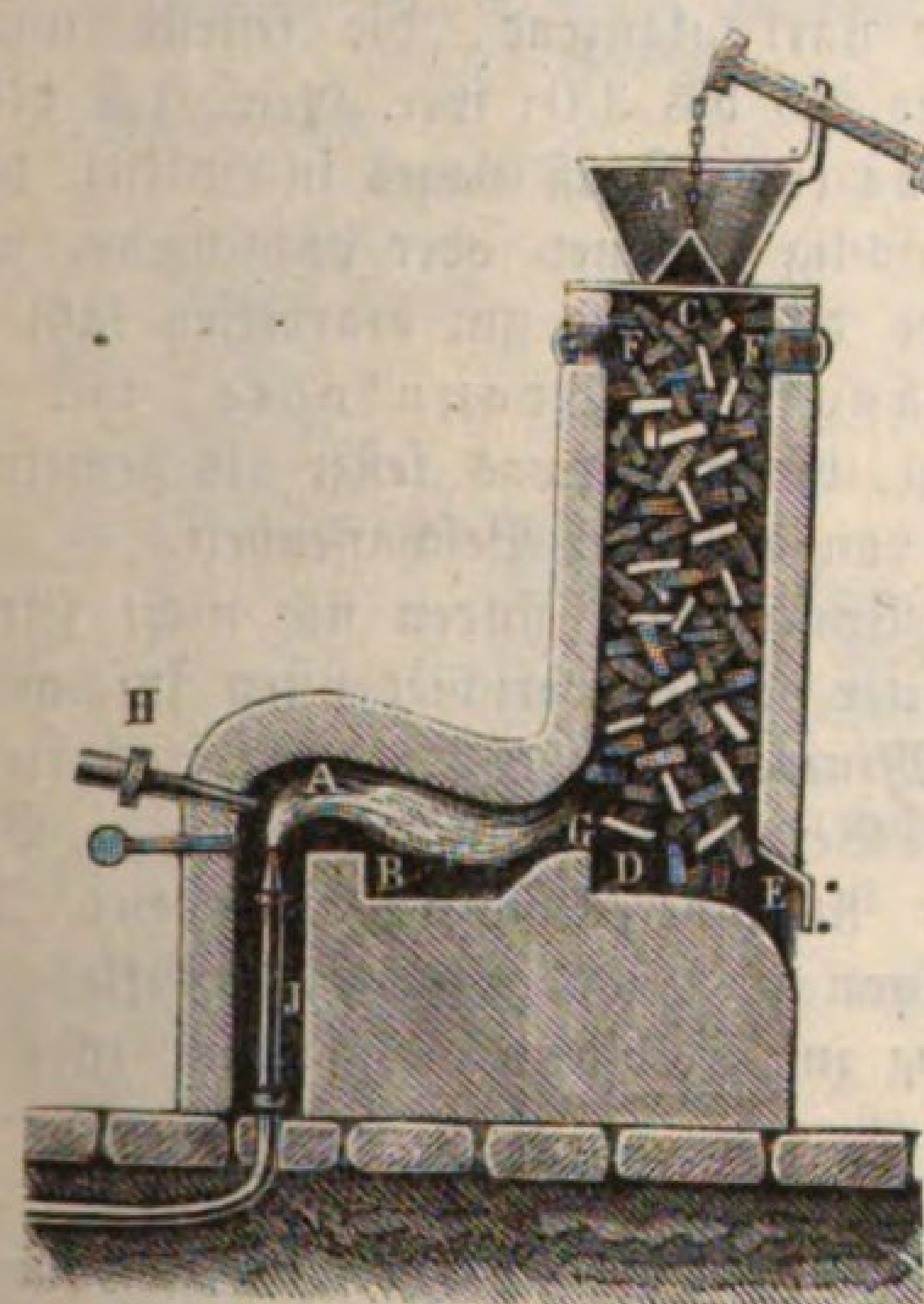
nicht mehr Luft einströmen, als gerade zur Verbrennung der Gase erforderlich ist, weil sonst ein Theil des Torfes consumirt und nutzlos verloren würde.

Fig. 878.



Nach demselben Princip, aber völlig veränderte Constructionsweise sind Verkohlungsöfen zu Staltach erbaut. Bei cylindrischer Form hat der Ofen $3\frac{1}{2}$ Fuß Höhe und 15 Fuß Durchmesser. Der unten etwa einen

Fig. 879.



Fuß hohe Kranz ist gemauert, auf diesem steht ein mit einem gemauerten Mantel umgebener, unten und oben offener Blechcylinder. Unter diesem ist ein gitterartiger Rost eingemauert, auf welchem die künstlich getrockneten Torfziegel bis auf die Höhe des Cylinders aufgeschichtet werden. Zwischen den Ziegeln sind zur Vertheilung der Feuerluft horizontal und radial 6 Zoll weite Blechröhren eingelegt, die am Umfange mit kleinen Löchern versehen sind und mit einem in der Ofenachse stehenden 2 Fuß weiten Blechrohr communiciren. Man setzt auf den Cylinder einen Deckel unter Sandverschluß und führt aus einem seitwärts angebrachten kleinen Pultfeuer von 2 Fuß Querschnitt die Feuergase durch die Blechröhren in den Verkohlungsraum. Die Gase entweichen nebst den Destillationsproducten am Boden durch einen gemauerten und überwölbten Canal, wo sich letztere condensiren, dann durch Verbindung mit einem kleinen saugenden Ventilator in eine Esse. Das Füllen des Ofens mit 525 Cubikfuß Torf geschieht von 2 Arbeitern in 12 Stunden; die Campagne dauert etwa 24 Stunden und das Ausräumen 5 bis 6 Stunden. Brennmaterialverbrauch $3\frac{1}{2}$ Cubikf. Holz. Die Torfkohle ist von ausgezeichneter Qualität, dicht, fest und klingend. Bei 0,3 spec. Gew. wiegt 1 Cubikf. 18 Pfd.; Ausbringen dem Volum nach 76,5; dem Gewicht nach 50 Proc. 1 Ctnr. Kohle kommt auf $52\frac{1}{2}$ Kreuzer österr. Dieselbe dient hauptsächlich zum Cupoloofenbetriebe.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Torfkohle. Die Torfkohle enthält mindestens 10 Proc. hygroskopisches Wasser und 4 Proc Asche, welcher letztere Gehalt aber auf 60 Proc. und mehr steigen kann. Außer ihrer Porosität liegt ein die Anwendung der Torfkohle häufig beschränkender Uebelstand in der großen Menge schwefel- und phosphorhaltiger Asche. Heintz fand in einer nach Vignoles' Methode dargestellten Kohle 78,4 C, 4,0 H, 14,8 O und 2,8 Asche, Phillips in der Torfkohle von Bog of Allen 79,2 C, 2,2 H, 6,4 O, 0,54 N und 11,6 Asche. Die Torfkohle besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Farbstoffe zu absorbiren, den Branntwein zu entfuseln und durch Fäulniß gebildetes Ammoniak aufzunehmen, weshalb man Torfkohlenklein mit Vortheil dem Dünger beimengt.

Wärmeeffect der Torfkohle. Nach Scheerer kommt der absolute und relative Wärmeeffect der Torfkohle demjenigen der Holzkohle ziemlich nahe, wenn erstere nicht zu aschenreich. Nach Stöckhardt werden 100 Holzkohlen ersetzt durch 105 Steinkohlen, 113 Torfkohle, 118 Torf und 234 Fichtenholz dem Gewichte nach.

V. **Braunkohlen*).** Unterscheidung von Braun- und Steinkohle. Aeltere Gebilde als Torf und jüngere als Steinkohle, kommen die Braunkohlen in jüngeren Gebirgsformationen, als in der Kreide vor. Mit Ablagerungen von Sand, Sandstein, Kalkstein, Mergel und Thon bilden sie meist ein Glied der Tertiärformation, die sogenannte Braunkohlenformation, zuweilen auch Ablagerungen im Diluvium und Alluvium. Durch Verwesung und Vermoderung von Vegetabilien (S. 225) jener Formationen entstanden, zeigen die Braunkohlen je nach dem Vorschreiten dieser Zersetzung, eine große Verschiedenheit sowohl in der physischen, als chemischen Beschaffenheit. Als Unterschiede von den

*) Zinken, Die Braunkohle und ihre Verwerthung, Hannover 1865; Fremy in Dingler's Journ. 162, 190; Plettner, Braunkohlenformation der Mark Brandenburg 1852; Tasche, Braunkohlenlager in der Wetterau und im Vogelsberg im Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1859, X. Nr. 34; v. Dechen, Statistik des zollvereinten Deutschlands I.; de Marsilly, Wirkung der Lösungsmittel auf Steinkohle in Dingler's Journ. 167, 23.

Steinkohlen, mit denen manche Arten Braunkohlen äußerlich zu verwechseln sind, giebt man gewöhnlich an, daß letztere Aetzkalilösung beim Erwärmen bräunen, einen braunen Strich geben und bei der trocknen Destillation stets freie oder an Ammoniak gebundene Essigsäure liefern, während Steinkohlen dabei nur freies Ammoniak und einen schwarzen Strich geben und Aetzkali nicht braun färben. Nach Zinken gelten aber diese Eigenschaften weder für alle Braun-, noch für alle Steinkohlen, und nur die geologischen und paläontologischen Verhältnisse, unter denen eine Kohle auftritt, können bei Bestimmung des relativen Alters derselben als maßgebend anzusehen sein, indem Braunkohlen nicht über diese Tertiärperiode hinausgehend vorkommen. Nach Frémy sind fossiles Holz und holzartige Braunkohlen zum Theil, wie Torf in Aetzkali mit brauner Farbe löslich und fast gänzlich löslich in Salpetersäure und unterchlorigsauren Alkalien; sie lösen sich aber in den beiden anderen Reagentien vollständig, was Steinkohle nicht thut. Anthracit wird von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen.

Vorkommen. Die Braunkohlen, schon den alten Griechen bekannt, aber hinsichtlich ihrer Entstehung erst gegen das Jahr 1540 von einem Deutschen, Valerius Cordus, richtig geschildert, finden sich in der Natur in Flötzen meist von beschränkter Flächenausdehnung (höchstens 25 Meilen, wie die Flötze von Posen und Brandenburg), dagegen häufig von großer Mächtigkeit, welche zwischen $1/2$ bis 120 Fuß variirt. Zuweilen liegen mehrere Flötze über einander. Ihre Bildungsweise hat ähnlich stattgefunden wie bei den Steinkohlen angegeben werden soll.

Im Jahre 1863 producirten Preußen 80,524,076, Nassau 915,837, Bayern 1,171,894, Braunschweig 2,477,451, Hannover 92,658, Sachsen 8,572,317, Kurf. Hessen 2,666,147, Großherz. Hessen 688,607, Thüringen 3,980,192, Anhalt 8,100,720 Zollctnr. Braunkohlen.

Arten der Braunkohlen. Nach dem Alter und der Beschaffenheit der Rohpflanzen und davon abhängend nach den äußeren Eigenschaften und der Zusammensetzung unterscheidet man gewöhnlich Lignit oder faserige Braunkohle, ferner erdige und muschlige. Nach Zinken läßt sich folgende Classification machen:

a) Gemeine Braunkohle, derb, mehr oder weniger fest und dicht, mit dichtem bis ins Erdige übergehendem ebenen bis flachmuschligen, mattem oder schwachschimmerndem Bruche, hellbrauner bis schwarzbrauner Farbe und fettglänzendem Strich; vermittelt den Uebergang von Erdkohle in Pechkohle und erfolgt beim Abbau als Stückkohle, als kleinere Knorpelkohle und als Gruß zu Formkohle.

b) Erdige Braunkohle, erdig, mehr oder weniger leicht zerreiblich, hell- bis dunkelbraun, von mattem und unebenem Bruche, rauh anzufühlen, ohne alle organische Structur. Die helleren Sorten geben eine längere, die dunkleren eine kürzere, aber intensivere Flamme. Als Varietäten gelten: Schwefelkohle zur Destillation, Schmierkohle in Provinz Sachsen zu Kohlensteinen, Aschengrund bei Cöln zur Düngung, cölnische Umbra als Färbemittel, Rußkohle in Böhmen.

c) Lignit oder faserige Braunkohle, mehr oder weniger fossilirte Holzmassen, gelb bis dunkelbraun, Härte 1 bis 2, spec. Gew. 0,5 bis 1,4, Bruch dem Charakter des Holzes entsprechend. Varietäten: Bastkohle, Nadelkohle. Zuweilen in mächtigen Stämmen (z. B. 10 Fuß Durchmesser mit 3780 Jahrringen) mit vollständig erhaltener Holzstructur.

d) Schieferkohle, schiefrig dicht, bräunlichschwarz bis schwarz.

e) Papierkohle, dünne biegsame Lagen von grauer bis dunkelbrauner Farbe.

f) Blattkohle, aus sehr dünnen, über einander liegenden Pflanzenblättern gebildet.

g) Schilfkohle, schilfartige längsgestreifte Partien, bandartige Lagen bildend.

h) Moorkohle, derb, ohne Holztextur, von ebenem, unebenem, flachmuschligem Bruche und zum Theil dickschiefrig, meist locker, schwammig und zerbrechlich, dunkelbraun bis pechschwarz, spec. Gew. 1,2 bis 1,3, meist Begleiter der Lignitablagerungen und in deren unteren Partien oder Zwischenräumen abgesetzt.

i) Pechkohle, derb, spröde bis zähe, selten sehr fest, schwarzbraun bis pechschwarz, pech-, wachs- oder schwach fettglänzend, Strich braun, Bruch unvollkommen bis flachmuschlig, Härte 2,5, spec. Gew. 1,2 bis 1,3, findet sich in der Nähe eruptiver, feurig flüssig gewesener Gesteinsmassen.

k) Glanzkohle, derb, vollkommen muschlig, dunkelschwarz und stark glänzend, die festeste und härteste Sorte, Härte 2,5 bis 3,0; spec. Gew. 1,2 bis 1,5.

l) Gagat (vom Fluß Gages in Lycien), dicht, vollkommen muschlig, sammet- oder pechschwarz, so fest und wenig spröde, daß sie sich gut bearbeiten läßt.

m) Stänglige Braunkohle, mit stängliger Absonderung, braun, etwas fester als gemeine Braunkohle, sonst von ähnlicher Beschaffenheit.

In den Braunkohlen finden sich nicht selten fremdartige Begleiter von der verschiedensten Zusammensetzung, theils als Mineralien, theils als Gebirgsarten, welche eine nutzbare Verwendung zulassen können, z. B. (Schwefelkies) zur Alaunbereitung (Alaunerden), Formsand, feuerfester Thon u. s. w. Ein Schwefelkiesgehalt kann Veranlassung zur Selbstentzündung und zu Erdbränden geben.

Werth der Braunkohlen. Dieser hängt, ähnlich wie beim Torfe, hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung, dem Aschen- und Wassergehalt und der Dichtigkeit ab. Die Braunkohle muß verschiedene Bedingungen erfüllen, je nachdem sie als Brennmaterial dienen oder, wie hauptsächlich die Blätterkohle, zu Theer destillirt werden soll, aus welchem Leuchtmaterialien (Leuchtgase, Photogen, Solaröl, Paraffin) und Schmieröl bereitet werden. Die Darstellung von Kohks aus Braunkohlen findet aus später zu erwähnenden Gründen nur untergeordnet Statt. Der Gagat wird wohl zu Schmucksachen verarbeitet; manche erdige Sorten dienen zur Alaunbereitung und zur Düngung, sowie als braune und schwarze Farbstoffe.

Zusammensetzung der Braunkohlen*). Diese ist verschieden je nach der Art der sie bildenden Pflanzen, dem geognostischen Alter, der Einwirkung durchbrechender Gesteine, den fremdartigen unorganischen Beimengungen u. a. So enthalten z. B. die eocenen Braunkohlen nach Zincken im Allgemeinen relativ mehr Kohlenstoff, als die miocenen und pliocenen, diese dagegen mehr Sauerstoff als jene. Der Lignit ist meist reich an Sauerstoff; sein Gehalt daran steigt bis 36 Proc., fällt aber auch bis 17 Proc. Die bituminösen Kohlen sind wasserstoffreich, dagegen die in der Nähe durchbrechender Gesteine arm an Wasserstoff. In ein und demselben Flötz kommen Kohlen von der verschiedensten Zusammensetzung vor. Der Aschengehalt der Braunkohlen scheint nach Casselmann mit der Zusammensetzung der organischen Substanz der Art in einem bestimmten Zusammenhang zu stehen, daß Asche und Kohlenstoff nahe immer dieselbe Summe bilden, also mit sinkendem Aschengehalt der Kohlenstoffgehalt zunimmt, während für den Sauerstoff das Entgegengesetzte gilt. Der Wasserstoffgehalt verhält sich ähnlich wie der Kohlenstoffgehalt, die aschenreichen Kohlen enthalten nach Casselmann durchschnittlich $^1/_{14}$, die aschenarmen $^1/_{11}$, so daß man aus dem Aschengehalt Folgerungen auf die Zusammensetzung der Kohlen machen kann. Es erklärt sich dieser Zusammenhang daraus, daß durch Infiltration mineralische Stoffe in die versunkenen Holzarten gelangten, namentlich Gips und eisenhaltige Wasser, welche unter Reduction Sauerstoff an Kohlenstoff und in schwächerem Maße an Wasserstoff abgaben, während aus jenen entstandenes Schwefelcalcium und Schwefeleisen in secundärer Weise theilweise wieder Gips gab, Schwefeleisen aber meist unverändert als Schwefelkies blieb.

Die Zusammensetzung der organischen Substanz einiger Braunkohlensorten ergiebt sich aus nachstehender Tabelle:

Fundort und Arten der Braunkohle.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Beobachter.
Erdige Braunkohle von Dax	69,52	5,59	19,90	Regnault.
„ „ „ Bouches du Rhone	63,01	4,58	18,98	
„ „ „ Nieder-Alpen	69,05	5,20	22,74	
Erdige, stänglige Braunkohle vom Meißner	70,12	3,19	7,59	Kühnert.
„ Pechkohle „ „	56,60	4,75	27,15	
„ „ von Ringkuhl, Hirschberg	60,83	4,36	24,64	
„ „ „ Habichtswald	57,26	4,52	26,10	
„ Glanzkohle „ Ringkuhl	66,11	4,82	18,51	
„ pechkohlenartig, von Habichtswald	54,18	4,20	26,98	
„ Unterste Schicht „ Ringkuhl	52,98	4,09	21,91	
„ Mittlere „ „ „	54,96	4,01	22,31	
„ Stillberger	50,78	4,62	21,38	
„ Helmstedt, Grube Prinz Wilhelm	68,57	4,84	19,87	Varrentrapp.
„ „ andere Grube	67,88	6,85	17,46	
„ Schöningen	63,71	5,07	22,79	
„ „ andere Grube	64,80	4,54	23,12	
Lignit von Ringkuhl	51,70	5,25	30,37	Kühnert.
„ „ Griechenland	60,36	5,00	25,62	Regnault.
„ „ Köln	63,42	4,98	27,11	
„ „ Usnach	55,27	5,70	36,84	
„ „ Laubach	57,28	6,03	36,10	Liebig.
Erdige Braunkohle von Wigan	80,21	6,30	8,54	J. A. Phillips.
„ „ „ Conception Bay	70,33	5,84	16,34	Playfair.
Lignit „ Sandy Bay, Patagonia	62,19	5,08	19,44	
„ „ Talcahuano Bay	70,71	6,44	16,93	
„ „ Lough Neagh, Irland	58,56	5,95	26,85	Kane.
„ „ „ „ andere Probe	51,36	7,35	25,08	

Der Durchschnitt aus diesen Zahlen ergiebt eine Zusammensetzung von

Kohlenstoff	63
Wasserstoff	5
Sauerstoff und Stickstoff	32
	100

Abstrahirt man vom Stickstoff (0 bis $1^1/_2$ Proc.) und denkt sich allen Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden, so bleibt ein Ueberschuß von 1 Proc. Wasserstoff.

Nach einer größeren von Zincken mitgetheilten Anzahl von Analysen besteht die Braunkohle aus:

Kohlenstoff	50 bis 77,	durchschn. 63.
Wasserstoff	3 bis 5,	
Sauerstoff	26 bis 37,	„ 32.
Stickstoff	0 bis 2.	

Während 1 bis 2 Proc. Stickstoff zu den regelmäßigen Bestandtheilen der Steinkohle gehören, so findet sich dieser seltener in Braunkohle, dann aber ebenfalls mit 1 bis 2 Proc.

Für die verschiedenen Arten von Braunkohlen werden nachstehende Durchschnittsgehalte angegeben:

Nach Scheerer.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Chem. geb. Wasser.
Lignit	60	1	39
Erdkohle	70	2	28
Muschlige oder Pechk.	75	3	22

Nach Weiß.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Chem. geb. Wasser.
Lignit	48	1	31
Erdkohle	56	2	22
Muschlige oder Pechk.	60	3	17

*) Casselmann in Ann. d. Chem. u. Pharm. 179, 41. 181. 372; Zincken l. c.; Brückner in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 57, 1; Bischoff im Bergwerksfreund XIII., 355; Varrentrapp in Dingler's Journ. 175, 156; Zusammens. böhm. Braunkohlen nach Krieg in Polyt. Centralhalle 1859, S. 125; Krainer Braunk. nach Filipuzzi in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 68, 124; Steyermärker Br. in Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1863, S. 28.

Nach einem größeren Durchschnitt verhält sich Braunkohle hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu jüngeren und älteren Brennstoffen wie folgt:

Holz	100 C	: 12,18 H	: 83,07 O
Torf	100 „	: 9,85 „	: 55,76 „
Braunkohle	100 „	: 8,37 „	: 42,42 „
Steinkohle von Newcastle	100 „	: 5,91 „	: 18,32 „
Anthracit von Pennsylvanien	100 „	: 2,84 „	: 1,74 „

Die näheren Bestandtheile der Braunkohlen, als: Harze, Fette, Ulminsäure ꝛc., von Brückner, Casselmann, Mauméné u. A. untersucht, sind noch nicht hinreichend gekannt.

Nach den Untersuchungen von F. Bischoff und Varrentrapp verlieren die Braunkohlen, namentlich die mit mehr oxydirter Substanz (lignitische und erdige), während des Lagerns merklich an brennbarer Substanz, indem sich entweder Kohlensäure bildet oder flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen. Nach Bischoff verloren Braunkohlen nach 5-jährigem Lagern 12,5 Proc. der ursprünglichen Heizkraft.

Die Braunkohlen verbrennen mit leuchtender, stark rußender Flamme und Verbreitung eines widerlichen Geruches.

Aschengehalt der Braunkohlen. Der Aschengehalt wechselt von 1 bis 58 Proc., wie nachstehende Tabelle ergiebt.

Fundorte und	Art der Kohlen.	Asche.	Beobachter.
Böhmen	Lignit von Aussig	5,35	Balling.
	„ „ „	5,51	
	„ „ Hegendorf	6,93	
	„ „ Neuendorf	5,13	
	„ „ Coulang	1,50	
	Erdkohle von Grünlas	6,66	
Baierische Pfalz	„ „ Verau	10,00	Reinsch.
	Lignit „ „	3,40	
	„ „ Griechenland	9,02	Regnault.
	„ „ Usnach	2,19	
	„ „ Köln	5,49	
	Erdkohle von Dax	4,99	
	„ „ Bouches du Rhone	13,43	
	„ „ Niederalpen	3,01	
Hessen-Kassel	Erdige Stangenkohle vom Meißner	15,47	Kühnert.
	„ Pechkohle „ „	2,43	
	„ „ „ Hirschberg bei Ringkuhl	0,81	
	Glanzkohle „ „ „ „	2,76	
	Mittlere Kohle „ „ „ „	3,20	
	Untere „ „ „ „	4,92	
	Pechkohle vom Habichtswald	1,33	
	„ „ „	3,33	
	Stillberger Kohle, Söhrwald	6,95	Karsten.
	Lignit von Hirschberg	1,29	
	„ „ Island	8,80	
	„ „ zweite Sorte	27,50	
Linkes Rhein-Ufer bei Düren	„ „ Uttweiler	0,90	
	„ „ Grube Urwelt	4,60	
	„ „ „	27,05	
	„ „ Friesdorf	1,69	
	„ „ „	14,90	
Rechtes Rhein-Ufer bei Bonn	„ „ Pützchen	4,40	
	„ „ „	17,40	
	„ „ Stößchen	14,40	
	„ „ „	28,20	
	„ „ Orsberg	43,20	
	„ „ „	58,00	
Braunschweig	Braunkohle von Schöningen	7,80	Varrentrapp.
	„ „ Helmstedt	8,40	
	Schieferkohle von Azberg	45,00	Reinsch.
	„ „ Aga, Reuß	6,00	
	Erdkohle von Wigan	4,95	Phillips.
	„ „ Concevtion Bay	7,49	Playfair.
	Lignit „ Sandy Bay, Patagonien	13,29	
	„ „ Talcahuano Bay	6,92	
	„ „ Artern	1,16	Kremers.
	„ „ Lough Neagh, Irland	6,84	Johnston.
	„ „ Madeira	20,05	
Rhön	Erdige Braunkohle von Bischofsheim	33,98	Bohl.
	Holzige „ „ „	6,30	
	Erdige „ „ Weisbach	29,49	
	Holzige „ „ „	7,32	
	„ „ „ Eisgraben Meta	23,89	
	„ „ „ „ Hermann	22,97	

Kohlen mit der Hälfte Asche werden nicht mehr als Brennmaterial benutzt. Vom Zusammenhang des Aschengehalts mit der Zusammensetzung der organischen Substanz war bereits oben die Rede. Die Asche enthält hauptsächlich Kieselsäure, Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde, untergeordnet Magnesia, Alkalien und Chlor, und unterscheidet sich von der Torfasche durch den gewöhnlich fehlenden Gehalt an Phosphorsäure und das Vorhandensein einer größeren Menge Schwefelsäure, welche ihren Ursprung hauptsächlich dem Schwefelkiesgehalt der Kohle verdankt. Dieser geht beim vollständigen Verbrennen in Eisenoxyd und meist in Schwefelsäure über, welches erstere die Asche mehr oder weniger roth färbt. Mit großem Vortheil hat man Braunkohlenasche bei der Ziegelfabrikation*) angewendet.

Die Braunkohlenasche hat man wie folgt zusammengesetzt gefunden:

	Artern nach Kremers.	Helmstedt nach Varrentrapp.	Groß-Prießen nach O. Köttig.	Edelény nach Sonnenschein.
Kali	0,99	—	1,67	2,38
Kohlensaures Kali	—	2,64	—	—
Natron	1,72	—	1,86	0,38
Kalkerde	20,56	23,67	45,60	15,62
Magnesia	2,16	2,58	—	3,64
Thonerde	29,50	11,57	1,23	23,7
Kieselsäure	3,12	17,27	} 20,67	36,01
Eisenoxyd	32,18	5,57		5,05
Manganoxydul	—	—	—	1,13
Schwefelsäure	9,17	33,83	15,45	12,35
Kohlensäure	—	—	13,52	—
Chlor	—	—	—	1,55

Knapp fand aus 126 Analysen die trocknen Braunkohlen zusammengesetzt aus 60 Kohlenstoff, 5 Wasserstoff, 26 Sauerstoff und 9 Asche.

Durch Verwaschen lassen sich die Braunkohlen zuweilen von eingemengten Mineralien und Gebirgsarten reinigen. So stürzt man z. B. zu Prävali in Kärnten die geförderten Kohlen auf Plätze mit Gitterböden, sortirt dieselben dabei bis zur Größe eines Cubikzolles, läßt die feineren Theile in ein Wassergerenne fallen, führt sie in demselben nach den 60 bis 90 Fuß entfernten Waschhütten und fängt sie auf Drahtgittern mit 280 Löchern per Quadratfuß auf. Auf diese Weise wird das mit Schiefer und Lehm vermengte Grubenklein von Schiefer und Lehm befreit.

Wassergehalt der Braunkohlen. Der Gehalt an hygroskopischem Wasser beträgt bei frischgeförderten Kohlen, namentlich bei erdigen bis 50 Proc., geht beim längeren Liegen der Kohlen an der Luft auf 30 und im Sommer bis 20 Proc. und in einem warmen Zimmer auf 16 bis 8 Proc. herab. Völlig getrocknet ziehen sie beim Liegen wieder 8 bis 14 Proc. Wasser an. Beim Trocknen in starker Sonnenhitze oder in der Wärme zerfallen die Braunkohlen zu kleineren Stücken, weshalb auch ein Dörren meist nur bei den Ligniten zulässig ist. Man bewahrt dieselben nicht zu lange und thunlichst unter Dach und im Schatten auf. Wegen ihres Wassergehalts und der Zerreiblichkeit vertragen viele Braunkohlen keinen weiten Transport.

Zur künstlichen Trocknung der Westerwalder Braunkohlen behuf des Puddelofenbetriebes hat man dieselben mittelst heißer Luft in langgezogenen Kammern behandelt, zwischen denen ein Gang frei bleibt. An der einen schmalen Seite befindet sich ein Ofen von bedeutender Fassungskraft, dessen heiße Gase durch zwei 1½ Fuß weite Röhren, die jenen Gang in seiner ganzen Länge durchziehen, dem Schornstein zugeführt werden. Die erhitzte Luft des Ganges wird am anderen schmalen Ende mittelst eines Ventilators aufgesogen und den Kammern zugetrieben.

Dichtigkeit der Braunkohlen. Das spec. Gew., zwischen 0,8 bis 1,5 wechselnd, ist nur bei hinreichend aschenarmen Kohlen als ein Ausdruck für deren Leichtigkeit anzusehen und wird seine Bestimmung durch die Fähigkeit der Braunkohlen, Gase, hauptsächlich Sauerstoff zu absorbiren, erschwert. Namentlich ist dies bei bituminösem Holz der Fall. Nach Bischoff absorbirte eine Lignit binnen 8 Tagen 11 Proc. Sauerstoff, welcher wahrscheinlich zu der beim Lagern der Braunkohlen stattfindenden Zersetzung mit beiträgt. Es ist in neuerer Zeit ein besonderer Zweig der Industrie geworden, Braunkohlenklein und erdige Braunkohlen durch Pulvern und Pressen in Steine (Klötze) zu verwandeln, nachdem schon seit länger solches Material mit den Händen in Formen gestrichen ist. Die ersten Preßsteine*) sind von der sächsisch-thüringischen Actiengesellschaft auf Grube „Von der Heydt" ausgeführt. Durch Anwendung von heißer Luft und Dampf wird hier die Braunkohlenkläre getrocknet und mittelst einer Exter'schen Maschine gepreßt, welche täglich gegen 40000 Preßsteine liefert. Zur Grube Karl bei Förderstedt werden die Kohlen auf Eisenplatten bei 60 bis 80° getrocknet, zu Staub gewalzt und in eine mit Wasserdampf versehene Trommel gethan, aus welcher sie in die Exter'sche Preßmaschine (S. 242) gelangen. 1000 Stück Steine von 6 Zoll Länge, 3 Zoll Breite und 1½ bis 2 Zoll Dicke enthalten etwa 7½ Ctnr. Kohlen. Hertel's Preßmaschine verarbeitet die zerkleinerten Knörpelkohlen feucht und liefert 1000 Preßsteine für 3 Thlr., während dieselben durch Handarbeit 2 Thlr. 18 Sgr. 6 Pfg. kosten, ohne aber die Qualität der ersteren zu haben.

Heizeffect der Braunkohlen. Nach Scheerer beträgt der absolute Wärmeeffect bei Kohlen mit 20 Proc. hygroskopischem Wasser und 10 Proc. Asche, je nachdem sie fasrig, erdig oder muschlig sind, 0,43 bis 0,62 und nach Berthier reduciren sie 14 bis 25 Th. Blei. Nach Brix hatten verschiedene Braunkohlen nachstehende Verdampfungskraft:

*) Polyt. Centralbl. 1866, S. 584.

*) Fabrikation von Braunkohlensteinen mit Exter's Presse im Thüringischen in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 5, 238; 10, 100; Polyt. Centr. 1859, S. 622, 1594; Dingler's Journ. 152, 238; 156, 355; 157, 59. 103; Hertel's Preßmaschine in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 10, 102.

	1 Tonne = 4 Scheffel = Pfd.	Wassergehalt. Proc.	Aschengehalt. Ungetrocknet. Proc.	Aschengehalt. Getrocknet. Proc.	1 Pfd. Braunkohle verwandelt in Dampf von 88 bis 92° R. Pfunde Wasser von 0° Ungetrocknet.	Getrocknet.
Böhmische Braunkohle	296	28,7	10,67	14,96	3,87	5,84
Preußische „ (bit. Holz), frisch	285	45,9	3,97	7,34	2,65	5,76
„ „ „ abgelagert	267	23,7	3,65	4,79	3,96	5,50
„ „ Erdkohle, frisch	286	47,2	4,81	9,12	2,45	5,55
„ „ Stückkohlen	300	47,7	3,31	6,33	2,16	5,08

Man rechnet hinsichtlich ihrer Wirkung 3 preußische Tonnen Braunkohlen (à Tonne 4 Scheffel = 3 Ctnr. 6 bis 10 Pfd.) = 1 Tonne Steinkohlen zu 4 Scheffel = 7 1/9 Cubikfuß = 3 1/4 Ctnr.

Trockne Destillation der Braunkohlen. Schon etwas über 100° C. beim Erhitzen unter Luftabschluß zersetzbar, geben die Braunkohlen beim stärkeren Erhitzen Gase, hauptsächlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, wenig ölbildendes Gas, Theer von verschiedener Qualität und Quantität, die jüngeren Kohlen (fossiles Holz) vorwaltend essigsaures, die eigentlichen Braunkohlen ammoniakalisches Wasser, und Kohks von mehr oder weniger mürber Beschaffenheit und demnach wechselnder Nutzbarkeit. Der Theer wird in neuerer Zeit häufig zur Darstellung von flüchtigem Oel (Photogen), von dickerem Oel, theils Brennöl (Solaröl), theils Schmieröl und Paraffin benutzt. Der inländischen Mineralölindustrie (s. Art. Theer) ist durch das amerikanische Petroleum ein gefährlicher Concurrent erwachsen, welches letztere, obgleich theurer, gleichmäßiger brennt und weniger durch Geruch und Ruß belästigt. Sehr anerkennungswerth sind deshalb die Bestrebungen des thüringischen Bezirksvereins deutscher Ingenieure, die concurrirenden Beleuchtungsmaterialien einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen. Unter Anderen haben Vohl, Müller und Fresenius die Destillationsproducte der Braunkohlen näher untersucht*).

VI. **Braunkohlenkohks****). Wegen der Eigenschaft der gewöhnlichen erdigen und muschligen Braunkohlen, beim Glühen in kleine Stücke zu zerfallen, eignen sich dieselben nicht zur Kohksbereitung und ist dieselbe meist nur auf die Lignite und manche Pech- und Glanzkohlen beschränkt geblieben, welche gute, den Holzkohlen ähnliche Kohks geben. Bei Versuchen im Kleinen brachte man aus böhmischem Lignit 32,8 bis 42, aus böhmischer Pechkohle 30 bis 38, aus böhmischer Erdkohle 40 bis 48, aus Lignit vom linken Rheinufer bei Düren 28 bis 51, vom rechten Rheinufer bei Bonn 29 bis 68 Proc. Kohle aus, deren Schwefelgehalt auf mehrere Procent steigen kann. Wegen unbekannten Aschengehalts haben diese Resultate nicht viel Werth. Man hat die Verkohkung mit frischen und lufttrocknen Kohlen in Meilern, sowie in Retorten mit überhitztem Wasserdampf vorgenommen. Rhönbraunkohlen gaben gute Kohks, wovon 1 Pfd. an 73 Pfd. Wasser von 0 bis 80° erhitzte, während beste Zwickauer Kohks nur 65 Pfd. Wasser auf die genannte Temperatur erhitzen. Gießener bituminöses Holz lieferte bei 32 bis 36 Proc. Ausbringen einen von Holzkohlen wenig zu unterscheidenden Kohks.

VII. **Steinkohlen***). Vorkommen. Stein- oder Schwarzkohlen nennt man diejenigen Zersetzungsproducte vorweltlicher Pflanzen, welche älter als das Kreidegebirge sind und sich hauptsächlich in der Steinkohlenformation, zwischen der devonischen und Zechsteinbildung liegend, aber auch in der Juraformation im Keuper finden, und zwar hauptsächlich in Abwechselung mit Sandsteinen, Schiefern und Thon. Die einzelnen Lagen (Flötze) haben eine Mächtigkeit von einigen Linien bis zu mehreren Fußen (selten bis 30 Fuß) und gewöhnlich liegen mehrere Flötze über einander, welche nach der Tiefe zu an Mächtigkeit zuzunehmen pflegen.

Die Verbreitung der Kohlen über die Erdoberfläche ist sehr ausgedehnt; sie finden sich fast in jedem Lande, wenn auch in sehr verschiedenen Mengen. Die Vereinigten Staaten Nordamerikas scheinen in dieser Hinsicht am meisten begünstigt zu sein. Nach statistischen Berechnungen von Mitchell giebt die folgende Tabelle eine Uebersicht über das Verhältniß der Kohlenlager zu der Gesammtoberfläche:

*) Poggendorff's Handwörterb. 1859, II., 350. — Solaröl und Steinöl in Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 10, 171.

**) Ueber Braunkohlenverkohkung: Erdmann's Journ. f. pr. Chem. II., 10; Bergwerksf. Bd. 5, S. 300, Bd. 4, S. 169, Bd. 11, S. 377, Bd. 14, S. 537; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1853, S. 647; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1857, Nr. 17.

*) Brix, Unters. über die Heizkraft der wichtigeren Brennstoffe des Preuß. Staates, Berlin 1853; E. Hartig, Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, Leipzig 1860; Stein, Die Steinkohlen Sachsens, Leipzig 1857, auch in Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1857, S. 153; K. v. Hauer, Die fossilen Kohlen Oesterreichs, 2. Aufl. Wien 1865; Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas, ihre Natur, Lagerungsverh., Verbreitung, Geschichte, Statistik und technische Verwendung, München 1865; Sauerwein, Hannoversche Steinkohlen in Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1863, S. 137, 275; Grundmann, Sind die englischen Steinkohlen besser als die schlesischen? Breslau 1864.

	Größe der Staaten in engl. Q.-M.	Größe der Kohlenfelder in engl. Q.-M.	Verhältniß der Kohlenfelder zur Gesammtoberfläche.	Art der Kohle.
1. Alabama	50875	3400	1/14	Bituminöse Kohle
2. Georgia	58200	150	1/386	" "
3. Tennessee	44720	4300	1/10	" "
4. Kentucky	39015	13500	1/3	" "
5. Virginia	64000	21195	1/3	" "
6. Maryland	10829	550	1/20	" "
7. Ohio	38850	11900	1/3	" "
8. Indiana	34800	7700	1/5	" "
9. Illinois	59130	44000	3/4	" "
10. Pennsylvanien	43960	15437	1/3	Bituminöse Kohle und Anthracit.
11. Michigan	60520	5000	1/12	" "
12. Missouri	50384	6000	1/10	" "
	565283	133132	fast 1/4 der 12 Staaten.	

Es ist wohl nicht wahrscheinlich, daß diese ganze Masse bauwürdig, indem ein Theil davon zu schwache Flötze enthält, während andere wieder in zu großer Tiefe auftreten; wenn man von diesen aber auch gänzlich abstrahirt, so kann man doch wohl mit Sicherheit annehmen, daß die dort angehäuften Schätze für undenklich lange Zeiten ausreichen werden. Wenngleich der Kohlenhandel der Vereinigten Staaten in den letzten 30 Jahren von jährlich 365 Tonnen auf 4 1/2 Millionen Tonnen gestiegen ist, so liegen doch noch große Strecken, die nicht einmal berührt worden. Im englischen Nordamerika finden sich die Kohlen nicht so verbreitet wie in den Ver. Staaten; ob in Canada bauwürdige Flötze vorkommen oder nicht, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt, Neubraunschweig und Neuschottland haben indessen Lager, die 2/9 ihrer Oberfläche entsprechen.

In Betreff der Größe des Kohlenareals folgt **Britannien** unmittelbar nach den Vereinigten Staaten, England übertrifft Amerika aber bedeutend in Beziehung auf Größe und Werth der bauwürdigen Flötze. Die Gesammtausdehnung der englischen Kohlenfelder beträgt 6039 engl. Quadratmeilen oder 1/8 der Gesammtoberfläche, in Schottland 1720 Quadratmeilen oder 1/18, in Wales 1160 Quadratmeilen oder 1/6 der Oberfläche. Die größte Ablagerung findet sich in dem großen Centralkohlenfeld in Yorkshire, Nottingham und Derby, es ist nicht weniger als 65 engl. M. lang, erreicht eine Breite von 25 Meilen und umfaßt im Ganzen eine Fläche von 650000 Acres (1 Acre = 1,585 preuß. Morgen). Nach diesem folgen die Felder von Lancashire, Cheshire und Wigan mit 400000 Acres. Das Newcastler Feld wird wohl am meisten ausgebeutet und umfaßt 186000 Acres, von denen bis jetzt 67000 Acres bearbeitet werden. Nimmt man die durchschnittliche Stärke der Gesammtflötze nur zu 12 Fuß an, so ergiebt sich daraus für jeden Acre eine Kohlenmenge von 200 Millionen Centner, indem jede Quadratelle durchschnittlich 20 Centner Kohlen liefert. Die Ausdehnung der Kohlenfelder in den übrigen Ländern ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Quadratmeilen (engl.).	Verhältniß zur Gesammtoberfläche.
Vereinigte Staaten von Nordamerika	133132	1/17
Anthracit in Pennsylvanien	15437	1/3
Englische Besitzungen in Nordamerika	18000	2/9
England	8139	1/10
Anthracit in England und Irland	3720	
Spanien	3408	1/52
Frankreich	1719	1/118
Belgien	518	1/22

Deutschland besitzt größere Steinkohlenbassins in der Saargegend mit 77 bauwürdigen Flötzen bis 4 1/2 Meter Mächtigkeit und 87 unbauwürdigen mit einem Kohlenvorrath von zusammen 800000 Millionen Ctnr., zwischen Lüttich und Aachen, in Westphalen und Niederschlesien, kleinere in der Provinz Sachsen, bei Zwickau u. a. Im Jahre 1863 producirten Preußen 286,091,502, Bayern 4,659,509, Baden 193,456, Hannover 6,345,449, Sachsen 38,049,350, Thüringen 218,809 Ctnr. Steinkohlen.

Uebersicht der wichtigsten Kohlenfelder Großbritanniens.

	Berechnetes bauwürdiges Areal in Acres.	Zahl der bauwürdigen Flötze.	Berechnete Gesammtstärke der Kohlenflötze in Fußen.	Stärkstes Flötz in Fußen.	Stärke der kohlenführenden Schichten in Fußen.
1. Northumberland- und Durham-District:					
Newcastler Kohlenlager	500,000	18	80	7	—
2. Cumberland, Westmoreland und West Riding von Yorkshire:					
Whitehaven und Akerton	80,000	7	—	8	2000
Appleby — drei Mulden	17,000	—	—	—	—
Sebergham — Cumberland	?	1	3	3	—
Kirby-Lonsdale	2,500	4	17	9	—
3. Lancashire, Flintshire und Nord-Staffordshire:					
Lancashire-Kohlenlager	380,000	75	150	10	6000
Flintshire	120,000	5	39	9	200
Pottery-District — Nord-Staffordshire	40,000	24	38	10	—
Cheadle — " "	10,000	—	—	—	—
4. Yorkshire, Nottinghamshire und Derbyshire:					
Das große Yorkshire-Kohlenlager } Darley-Moor — Derbyshire }	650,000	12	32	10	—
Shirley Moor — "	1,500	—	—	—	—
5. Shroshire und Worcestershire:					
Coalbrook Dale — Shropshire	21,000	17	40	—	—
Shrewsbury — "	16,000	3	—	—	—
Brown Cleehill — "	1,300	3	—	—	—
Tillerstonhill — "	5,000	—	—	—	—
Leekeyhill — Worcestershire	650	?	—	—	—
Bewdley — "	45,000	?	—	—	—
6. Süd-Staffordshire:					
Dudley und Wolverhampton	65,000	11	67	40	1000
7. Warwickshire und Leicestershire:					
Nuneaton	40,000	9	30	15	—
Ashby-de-la-Zouch	40,000	5	33	21	—
8. Somersetshire und Gloucestershire:					
Bristol	130,000	50	90	—	—
Deanwald	36,000	17	37	—	—
Newent — Gloucestershire	1,500	4	15	7	—
9. Kohlenfeld in Süd-Wales	600,000	30	100	9	12000
10. Schottische Kohlenlager:					
Clyde Thal } Lanarkshire } Südschottland }	1,000,000	84	200 ?	13	6000
Mid-Lothian	?	24	94	—	4400
East-Lothian	?	60	180	13	6000
Kilmarnok } Ayrshire }	?	3	40	30	—
Fifeshire	?	?	?	21	—
Dumfries	45,000	10	55	6	—
11. Irische Kohlenfelder:					
Ulster	500,000	9	40?	6	—
Connaught	200,000	—	—	—	—
Leinster — Kilkenny	150,000	8	23	—	—
Munster	1,000,000	—	—	—	—

In Betreff der jährlichen Production stellen sich die Zahlen in Zollcentnern wie folgt:

Im Jahre 1854 in Großbritannien	1313,971,397	Zollcentner.
" " 1853 " Belgien	143,431,000	"
" " 1845 " Vereinigten Staaten	51,000,000	"
" " 1845 " Anthracit daselbst	5,000,000	"
" " 1852 " Frankreich	98,078,518	"
" " 1854 " Preußen	136,250,000	"
" " 1853 " Sachsen	17,783,706	"
In Oesterreich Steinkohlen und Braunkohlen cr.	50,500,000	"
Im übrigen Deutschland " " " cr.	9,000,000	"
Im übrigen Europa " " " cr.	4,420,000	"

Nach einer Uebersicht von Burrub ergab sich im Jahre 1864 die Steinkohlenindustrie folgendermaßen:

	Größe der Becken. Hectare.	Jährl. Prod. Tonnen.
Großbritannien und Irland	1,570000	86,000000
Frankreich	350000	10,000000
Belgien	150000	10,000000
Preußen, Sachsen	300000	12,000000
Oesterreich, Böhmen	120000	2,500000
Spanien	150000	400000
Nordamerika	30,000000	20,000000

Man nimmt im Allgemeinen an, daß in England $\frac{1}{20}$, in Belgien $\frac{1}{24}$, in Frankreich $\frac{1}{200}$ der ganzen Bodenfläche auf Kohlen ruhe. Der Kohlenvorrath Großbritanniens soll einer Kugel von 919 Fuß Durchmesser gleich kommen und bei einem Verbrauche von 700 Millionen Ctnr. jährlich noch auf 500 Jahre ausreichen, während der Kohlenreichthum Preußens bei dem jährlichen Gebrauche von etwa 100 Millionen Ctnr. noch 4- bis 5000 Jahre ausreichen würde.

Nach den neuesten Angaben von Jevons (Dingl. Journ. 180, 158) wird der ganze Kohlenvorrath Großbritanniens bis zu einer Tiefe von 4000 Fuß auf 80000 Millionen Tonnen geschätzt, welcher bei einem Verbrauch von 80 Millionen Tonnen im Jahre 1860 noch 1000 Jahre ausreichen würde. Da aber der Consum um $3\frac{1}{2}$ Proc. per Jahr steigt, so werden die 80000 Millionen Tonnen vor dem Jahre 1960 erschöpft sein. Dabei ist noch fraglich, ob Steinkohlen in 4000 Fuß Tiefe noch mit Nutzen gewonnen werden können; bis jetzt ist keine Kohle bis zu einer größeren Tiefe als 2500 Fuß ausgebeutet. Die Kohlenfelder Englands werden auf 5400, die der Vereinigten Staaten auf 196000 Quadratmeilen geschätzt.

Bildung der Steinkohlen*). Die Entstehung der Kohlen wird von den Forschern verschieden erklärt. Manche nehmen an, die Holzmassen seien von Strömungen fortgerissen, an anderen Stellen wieder abgelagert und dort, mit Schlamm bedeckt, allmälig vermodert. Andere lassen die Vermoderung an dem Ort des Wachsthums selbst geschehen. Cotta beschreibt die Entstehung der Kohlengruppe folgendermaßen:

Die Oberfläche der Erde hatte sich allmälig mehr und mehr befestigt, das Land begann immer mehr sich von dem Wasser zu sondern, d. h. es wurden große Flächen erhoben, auf denen eine reiche kryptogamische Vegetation sich entwickelte, begünstigt durch die noch sehr gleichmäßig hohe Temperatur und durch Feuchtigkeit der kohlenstoffreichen Atmosphäre. Noch ragten aber keine Berge zu großen Gebirgen empor und in Folge davon waren kaum Quellen und Flüsse vorhanden. Das aus unzähligen größeren und kleineren Inseln bestehende Land war vielmehr überall vielfach von stagnirendem Wasser bespült, theils vom zusammenhängenden Ocean, theils von Landseen, welche mit gehoben waren und keinen Abfluß fanden. Dies Alles wirkte auf eine eigenthümliche üppige Vegetation hin; namentlich scheinen in den flachen, ausgesüßten, allmälig verdunstenden Landseen sich unermeßliche Torfbildungen entwickelt zu haben, deren Ränder und später sich befestigende Oberflächen ganze Wälder von baumförmigen Sigillarien, deren Wurzeln, die Stigmarien, auf Torfgrund deuten, Lycopodien, Schafthalmen und Farrenkräuter trugen. Erdbeben und in Folge davon Ueberströmungen des Meeres oder gewaltige Regengüsse führten von Zeit zu Zeit neues Wasser, losgerissenen Sand und Thon in diese Becken hinein, die mineralischen Theile lagerten sich auf dem Torf ab und in dem zurückbleibenden verdunstenden Wasser begann die Vegetation aufs Neue. Durch öftere Wiederholungen solcher Vorgänge erklären sich alle die oft sehr zahlreich übereinandergehäuften Kohlenlager, deren Gesammtheit oft beckenartige Vertiefungen der Erdoberfläche ausfüllt. Fast stets findet man in ihnen über den festen, aus Torf entstandenen Kohlenlagern Schichten von Kohlenschiefer, Schieferthon oder Sandstein mit Resten von Landpflanzen, welche auf der Oberfläche oder an den Rändern der Torflager gewachsen sind; dann folgt wieder ein Kohlenlager u. s. w. War ein solches See- oder Torfbecken endlich bis zum Rande mit Schichten gefüllt, so hörte die Kohlenbildung in ihm auf. Einige Kohlenlager, welche sich jedoch immer von jenen unterscheiden werden, können aber auch durch Anhäufung von vom Wasser zusammengeschwemmten Pflanzentheilen, in Meerbusen, durch bedeckte Fucusbänke oder durch bloße Bedeckung dichter Waldstrecken entstanden sein.

Vogt sagt gegen die Anhäufung der Kohlen durch fortgerissene Massen:

Man hat angenommen, daß die Kohlenbecken, welche man vereinzelt und abgesondert trifft und die mit den Namen der Binnenmulden bezeichnet werden, ihren Ursprung großen Holzflößen verdankten, welche vielleicht von fernen Gegenden kamen und sich in Baien und Buchten absetzten, wie dies heutzutage noch an vielen Orten mit dem Treibholze geschieht. In der That ist es bekannt, daß die größeren Flüsse, namentlich die der südlichen Continente, welche durch weite Strecken von Urwäldern fließen, eine große Quantität von Treibholz mit sich flößen, das von den Meeresströmungen fortgeführt wird und sich in großen Massen an den nordischen Küsten ansammelt, wo es die hauptsächlichste Fundgrube für Brennmaterial bietet. Auf den ersten Blick scheint dieses Phänomen eine hinlängliche Erklärung der Binnenmulden geben zu können; man könnte sogar annehmen, daß die dort angehäufte Steinkohle nicht durch Vegetation auf dem Platze, sondern durch angeschwemmtes Treibholz entstanden sei, und daß in jenen Zeiten, wo ohne Zweifel noch eine weit mächtigere Vegetation vorhanden war, als jetzt in den Tropengegenden, auch verhältnißmäßig weit größere Treibholzansammlungen sich bilden konnten. Betrachtet man aber die Sache näher, so ergiebt sich eine solche Annahme als durchaus unwahrscheinlich, und die Berechnungen Elie de Beaumont's scheinen keinen Zweifel mehr übrig zu lassen über die Thatsache, daß man wirklich andauernder Vegetation diese Anhäufungen zuschreiben müsse.

Die Berechnungen basiren darauf, daß Steinkohle im Mittel 85 Proc., frisches Holz aber nur 35 Proc. Kohlenstoff enthält. Ein Theil Holz würde daher, wenn diese Gesammtmenge in Steinkohle verwandelt würde, 0,4235 Th. davon geben. Das specifische Ge-

*) Fleck in Dingler's Journ. 180, 462; 181, 275.

wicht des Holzes ist im Mittel = 0,700, das der Steinkohle 1,300. Diese verhält sich daher zu jenem wie 1:0,5385. Eine Schicht Holz ohne Zwischenräume würde demnach im Verhältniß von 1:(0,5385 × 0,4235) abnehmen, mithin nur 0,2280 Steinkohle bilden. Ein Hectare Stangenwald wiegt 59400 Kilogramme und würde bei einem specifischen Gewichte im Ganzen 84,86 Cubikmeter Holz geben, was, auf einen Hectare ausgebreitet, eine ununterbrochene Schicht ohne Zwischenräume von 0,008486 Metern Mächtigkeit geben würde. Dieses mit 0,2280 multiplicirt, würde 0,001935 Metern gleich sein — oder ein Stangenwald von 25 Jahren würde eine Steinkohlenschicht von ungefähr 2 Millimetern geben. Ein Hochwald enthält höchstens dreimal mehr Holz als ein Stangenwald; daher kann man annehmen, daß ein solcher eine Steinkohlenschicht von 6 Millimetern vorstelle. Man kann annehmen, daß geklaftertes Holz, wie es in einem solchen Floß enthalten sein würde, zur Hälfte aus leeren Zwischenräumen bestände. Es würde demnach, auf Steinkohle reducirt, 0,5 × 0,2280 oder 0,1140 Steinkohle geben, d. h. eine Schicht, die noch nicht einmal ein Achtel der Dicke des Floßes haben würde.

Eine Steinkohlenschicht von 1 Meter Mächtigkeit würde demnach ein Floß von 8,76 Metern verlangen, die große Schicht von 30 Metern Mächtigkeit im Aveyron-Becken setzt ein Floß von 263 Metern Höhe voraus. Rechnet man nun noch hinzu, daß die Steinkohle von Pflanzen herkommt, deren Stämme meist nur eine mehr oder minder dicke Rindenschicht und ein laxes hohles Innere darboten, so müßte man die Flöße noch vielleicht um das Doppelte oder Dreifache höher anschlagen. Ist es aber möglich, sich ein Floß von 788 Metern Höhe zu denken?

Es geht aus diesen Berechnungen hervor, daß die wahrscheinlichere Annahme, welche über die Anhäufung der Steinkohlen gemacht werden kann, die ist, daß die Pflanzen, welche sie bildeten, auf dem Platze selbst wuchsen. An sich hat diese Ansicht nur die ungemein langen Zeiträume von Jahren gegen sich, die sie nothwendigerweise voraussetzt. Wenn ein Wald jährlich eine Schicht von 1 Millimeter Steinkohle producirte, so würden demnach für eine Schicht von 1 Meter, die gar nicht selten sind, eine ruhige Existenz von 1000 Jahren, für eine solche von 30 Metern 30000 Jahre erforderlich sein. Es würde daher nicht zu viel sein, für die Bildung der verschiedenen Reihenfolgen von Schichten Millionen von Jahren zu fordern; man muß indeß bedenken, daß die Grundzahlen, auf die diese Berechnungen basirt wurden, unserem Klima entnommen sind und daß bei einer ungemein üppigen Vegetation, wie sie nothwendig zur Kohlenzeit bestehen mußte, die Production von Kohlenstoff aus der in der Luft verbreiteten Kohlensäure weit bedeutender sein mußte.

Bischoff berechnete die Zeit, welche seit der Kohlenbildung vergangen ist, auf 6 Millionen Jahre.

Dafür, daß die Vegetabilien an Ort und Stelle begraben und versenkt sind, spricht, daß man im Steinkohlengebirge Baumstämme in der Regel aufrecht stehend und nicht zusammengedrückt, selten liegend und nicht bunt über einander geworfen gefunden hat.

Die Veränderungen der Pflanzenfaser in Kohle muß auf ähnliche Weise geschehen sein wie beim Torf. Die organischen Substanzen, mit anderen Schichten bedeckt, also von der Luft abgeschlossen, aber mit Wasser durchdrungen, erleiden anfangs, von den stickstoffhaltigen Saftbestandtheilen ausgehend, eine Art Verwesung, die aber bald aufhören muß, da der Sauerstoff, der dazu unbedingt erforderlich ist, rasch verzehrt wird. Die kleinsten Theilchen sind aber dadurch in Bewegung versetzt und streben danach, sich auf andere Weise zu gruppiren, welches im Vermoderungsprocesse fortdauert. Allmälig lagern sich aber immer mehrere Schichten darüber ab, üben einen gewaltigen Druck auf diese Massen aus, und so wird das Holz nach und nach, wahrscheinlich auch unter Mitwirkung der Wärme der Erdrinde, die damals noch weit bedeutender als jetzt gewesen sein muß, in die Steinkohle umgebildet. Für einzelne Kohlen hat man aus ihrer Zusammensetzung empirische Formeln berechnet, die dann anzeigen, was zuletzt zurückgeblieben ist. Nimmt man für die Cellulose oder Holzfaser die Formel $C_{36}H_{22}O_{22}$ oder $C_{12}H_{10}O_{10}$ an, so läßt sich daraus die Entstehung der Splintkohle wie folgt ableiten:

1	Aeq. Holzfaser	=	$C_{36}H_{22}O_{22}$
— 9	„ Kohlensäure	=	$C_{9}\ O_{18}$
			$C_{27}H_{22}O_{4}$
— 3	„ Wasser	=	$H_{3}O_{3}$
			$C_{27}H_{19}O$
—	Kohlenwasserstoff	=	$C_{3}H_{6}$
	Splintkohle	=	$C_{24}H_{13}O$

3	Aeq. Cellulose	=	$C_{36}H_{30}O_{30}$
— 8	„ Kohlensäure	=	$C_{8}\ O_{16}$
			$C_{28}H_{30}O_{14}$
— 1	„ ölbildendes Gas	=	$C_{4}H_{4}$
			$C_{24}H_{26}O_{14}$
— 13	„ Wasser	=	$H_{13}O_{13}$
	Splintkohle	=	$C_{24}H_{13}O$

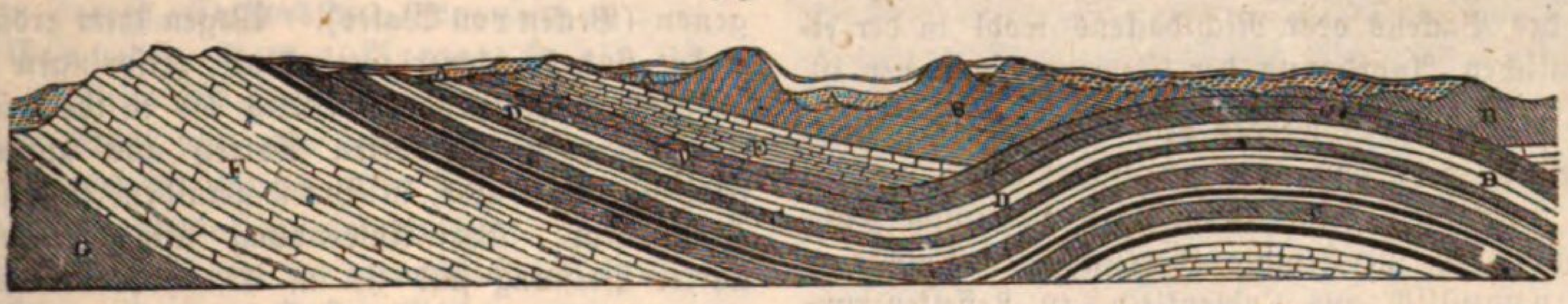
Diese Formeln können indessen keinen Anspruch darauf machen, den wirklichen Vorgang zu erklären, sie geben nur ein Bild und zeigen, wie die Uebergänge hätten stattfinden können. Die Verwandlungen sind in anderen Kohlenarten, namentlich im Anthracit, noch bedeutend weiter gegangen, denn in diesem ist fast die ganze Menge des Wasserstoffs und Sauerstoffs entfernt, während eine Kohle mit einem Kohlenstoffgehalt von circa 96 Proc. zurückbleibt.

Wie mikroskopische Untersuchungen, namentlich von Aitken in Glasgow ergeben haben, besitzen die Kohlen, selbst die meist veränderten, noch eine deutliche Zellenbildung, wodurch sie sich von Schiefer und bituminösen, kohleähnlichen Ablagerungen unterscheiden. Namentlich in der sogenannten Faserkohle hat man pflanzanatomische Elemente von verschiedenen Pflanzen (Calamiten, Araucatien 2c.) erkannt. Diese Faserkohle (fasriger Anthracit, mineralische Holzkohle) findet sich in papier-, linien- bis halbzolldicken Schichten als matte ausgezeichnet fasrige Masse und als charakteristische Erscheinung jeder wirklichen Steinkohle (nicht des Anthracits) auf Absonderungsflächen der letzteren, welche

parallel mit dem Streichen des Flötzes gehen. Sie weicht sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch ihres sonstigen Verhaltens von der umgebenden Glanzkohle ab, enthält viel mehr Kohlenstoff und weniger Wasser-, Sauer- und Stickstoff als letztere, hat geringeren Zusammenhang, entzündet sich schwer, ist schwer verbrennlich, erweicht im Feuer niemals und brennt nicht mit leuchtender Flamme, ähnlich wie Anthracit. Die Hauptmasse der Flötze ist compact, von dunkelbrauner bis tief schwarzer Farbe, sowie Fett- bis Glasglanz, zeigt in Folge der Schwindung senkrecht auf die Ebene des Flötzes theils offene, theils mit fremden festen und gasförmigen Substanzen ausgefüllte Zerklüftungen. Die unter Druck eingesperrten Gase entweichen beim Anhauen des Flötzes und, im Wesentlichen aus leichtem Kohlenwasserstoffgas bestehend, geben sie Veranlassung zur Entstehung **schlagender Wetter**. Von den mineralischen Absätzen findet sich sowohl auf den Absonderungen als in der Kohlenmasse selbst feinvertheilt Schwefelkies, welcher die Selbstentzündung der Kohlen veranlassen kann. Nach **Göppert** soll die Anwesenheit von schwefelsaurem Eisenoxydul die Umwandlung der Pflanzensubstanz in Steinkohle unter Bildung von Schwefelkies wesentlich befördern. Der Schwefelgehalt der Steinkohlen rührt nicht immer ausschließlich vom Schwefelkies her, sondern beträgt zuweilen mehr, als dem darin enthaltenen Eisengehalt entspricht.

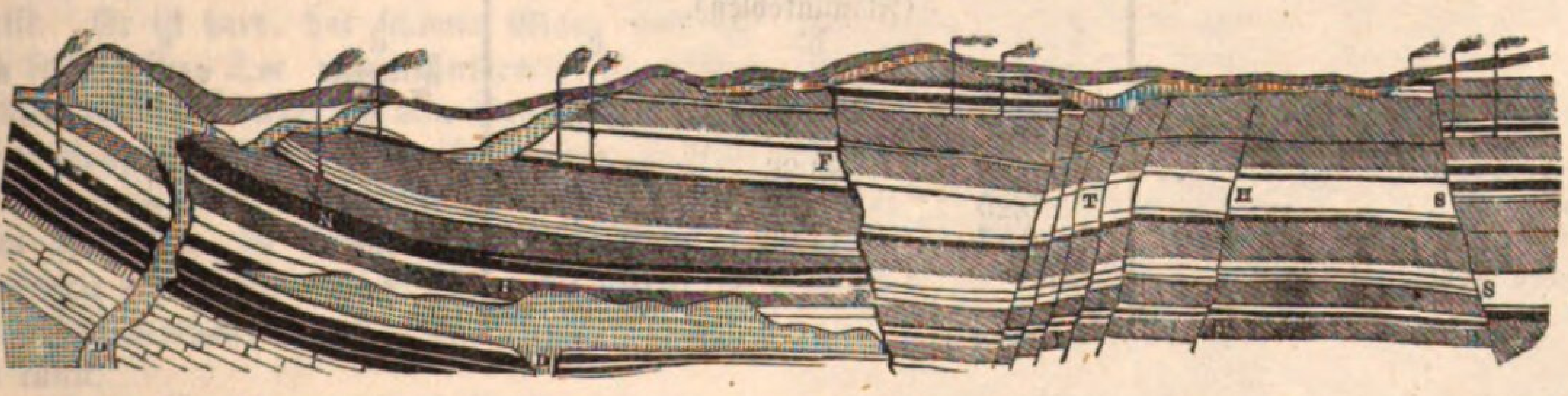
Ursprünglich lagen die einzelnen Schichten der Kohlenformation wahrscheinlich in einer horizontalen Ebene oder füllten Thäler aus und zeigten jedenfalls eine regelmäßigere Lage, als wir jetzt wahrnehmen. Später wurden durch vulcanische Einflüsse einzelne Theile gehoben, andere gesenkt, während an anderen Stellen mächtige Durchbrüche von lavaartigen Massen stattfanden und die Lagerung der Schichten auf das Mannigfaltigste zerrissen. Fig. 880 stellt einen idealen Durchschnitt der englischen Kohlenformation dar, in dem die

Fig. 880.



Schichten an der einen Seite bis zu Tage gehoben sind, während sie an der anderen Seite in die Tiefe abstürzen. *A* bezeichnet darin das aufgeschwemmte Land, *B* das rothe Todtliegende, *C* den Kohlenschiefer und die Kohlen, *D* den Kohlensandstein und reinen Sandstein, *E* den Zechstein oder Magnesia-Kalkstein, *F* den Bergkalk, welcher auf dem devonischen Sandstein *G* ruht. Fig. 881 macht die Zerreißung der Schichten durch

Fig. 881.



Einfluß plutonischer Gesteine anschaulich. Die Kohlenschicht oder das Kohlenflötz wird durch solche Verwerfungen oder Dislocationen aus seiner Lage gebracht, und zwar, je nachdem diese eintreten, durch Hebung oder durch Senkung. Solche Verwerfungen sind in manchen Kohlenfeldern sehr beträchtlich und verursachen dem Bergmann große Mühe. Die bedeutendste Verwerfung, welche bekannt ist, läuft durch das Kohlenbett von Northumberland und Durham und hat eine Mächtigkeit von 90 Faden. Dieselben Flötze, welche man an der einen Seite findet, hat man an der anderen Seite 90 Faden höher oder tiefer. Die dadurch entstehenden Klüfte werden mit verschiedenen Substanzen angefüllt; die eben erwähnte, welche an einzelnen Theilen eine Breite von 66 engl. Fuß erreicht, ist mit weichem und an anderen Stellen mit hartem Sandstein erfüllt. Von dieser Hauptkluft aus gehen an der südlichen Seite zwei andere ab, von denen die eine nach Südosten verläuft und ungefähr 60 Fuß breit ist, während die andere sich nach Südwesten erstreckt und sogar eine Breite von 210 Fuß erreicht. Sie sind in Fig. 881 mit *FF* und *SS* bezeichnet. Die ausgefüllten Klüfte bezeichnen die englischen Bergleute mit dem Namen **Dyke**, Deich, der sich auch in der wissenschaftlichen Sprache eingebürgert hat. Man benennt aber in Deutschland mehr die Trachytdurchbrüche, welche ebenfalls häufig vorkommen, mit diesem Namen, während die Engländer diese durch den Ausdruck **Whin-Dyke** unterscheiden. Solche Durchbrüche sind bei *DD* angegeben; man sieht, wie sie alle Schichten durchbrechen, in einzelnen Spalten sich ablagern, an anderen Stellen bis nahe zur Oberfläche gehen. In der Nähe derselben

ist die Kohle stets mehr oder weniger in Kohks oder auch in Anthracit verwandelt, wodurch dem Bergmanne die Nähe dieser Massen angedeutet wird.

Classification der Steinkohlen. Nach ihrer äußeren und chemischen Beschaffenheit, namentlich aber nach ihrem Verhalten beim Verbrennen lassen sich die Steinkohlen eintheilen in:

Bituminöse, fette oder langflammige, welche sich durch einen größeren Wasserstoffgehalt auszeichnen, und in kurzflammige oder anthracitische Kohlen mit minderem Wasserstoffgehalt, welcher letztere die Bildung von Kohlenwasserstoffgasen befördert. Unter beiden Abtheilungen kommen Kohlenarten vor, welche beim Verkohlen oder Verbrennen einen aufgeblähten, porösen oder einen zusammengesinterten oder einen pulverförmigen, sandigen Kohks zurücklassen, worauf sich die in der Technik wichtige Eintheilung der Kohlen in Back-, Sinter- und Sandkohlen (magere Kohlen) gründet. Sehr häufig sind die backenden Kohlen wasserstoffreich, häufig aber auch nicht, so daß der Grund des Backens oder Nichtbackens wohl in der eigenthümlichen Anordnung der Elemente zu suchen ist.

Die Backkohlen werden beim Erhitzen ganz weich, geben einen mehr oder weniger aufgeblähten porösen Kohks, verstopfen beim Verbrennen den Rost leicht und eignen sich zur Leuchtgasbereitung, zur Kohksdarstellung namentlich aus Kohlenklein, zu Kesselfeuerungen, zum Hausbrand, für Schmiedefeuer u. s. w.

Die Sinterkohlen erweichen beim Erhitzen nur wenig, blähen sich nicht auf, sintern fest zusammen und geben einen dichten Kohks. Sie eignen sich besonders für Rostfeuerungen, zur Bereitung von sehr festen Kohks für den Hohofenbetrieb und überhaupt da, wo eine langsamere, aber anhaltende Hitze erforderlich ist, z. B. bei Siedungen, Tiegelschmelzungen 2c.

Die Sandkohlen zerfallen beim Erhitzen ohne zu erweichen und geben eine pulvrige magere Kohle. Hierher gehören auch die Anthracite mit einem niedrigen Gehalt von flüchtigen Elementen, so daß sie bei der trocknen Destillation nur geringe Mengen flüchtiger brenzlicher Producte geben. Die Anthracite können auf verschiedene Weise entstanden sein; entweder sind dieselben die ältesten, am meisten verwandelten Kohlen, wie die eigentlichen Anthracite des Uebergangsgebirges mit muschligem Bruch, ganz homogen, frei von Pflanzenresten und Faserkohle und mit lebhaftem Glanz (Nordamerika, Mayenne in Frankreich 2c.), oder sie sind durch Einwirkung glühender Massen auf Steinkohlen entstanden (Lannure und Macot in Frankreich), oder man kennt ihre Entstehungsweise noch nicht genau (Becken von Wales). Wegen ihrer großen Dichtigkeit sind sie schwer entzündlich, zerspringen leicht bei zu raschem Erhitzen, namentlich die in ihrer ursprünglichen Lagerung gestörten Sorten aus aufgerichteten Flötzen, geben aber, in Brand gerathen, eine sehr hohe Temperatur. Bei Anwendung heißen Windes von starker Pressung sind sie im Eisenhohofen ein ausgezeichnetes Brennmaterial.

Nach Peters haben die erwähnten Kohlensorten etwa nachstehende Zusammensetzung:

	Langflammige Kohlen (Flammkohlen).			Kurzflammige Kohlen.		
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
	Mager.	Sinternd.	Backend.	Fettkohle. Backend.	Eßkohle. Sinternd.	Anthracit. Mager.
Kohlenstoff	80,88	83,36	84,79	89,02	90,75	91,91
Wasserstoff	5,25	5,39	5,16	5,07	4,54	4,04
Sauerstoff und Stickstoff	13,87	11,25	10,05	5,91	4,71	4,05
Theoretisches Kohksausbringen	65	65	75	80	85	90

Zu den langflammigen Kohlen in Deutschland gehören z. B. diejenigen von Oberschlesien (meist magere), von Waldenburg (backend und sinternd), von Saarbrücken (mager und sinternd, bis schwach backend), aus Westphalen in der oberen Partie des Beckens (Back- und Gaskohlen); kurzflammig sind die Kohlen in der unteren und mittleren Partie des westphälischen Beckens, sowie in den Bassins der Inde und Worm. Es eignen sich die Arten a bis e zu Dampfkesselfeuerung, Puddel- und Schweißofenbetrieb, Hausbrand 2c., die Gruskohlen für Ziegel- und Kalkbrennerei und Hausbrand, stückreiche feste Kohle auch zur Kesselfeuerung und zum Hohofenbetrieb. Zur Kohksbereitung dienen Fettkohlen und bei weniger Ausbringen backende Flammkohlen, bei deren Ermanglung sinternde und magere Sorten. Zur Gasbereitung verwendet man am besten die wasserstoffreichen Sorten der sinternden Flammkohlen.

In England theilt man die Steinkohlen in Back-, Splint-, Kirschen-, Cannelkohle und Anthracit.

Die Backkohle ist mäßig fest, von unebenem Bruch, ihr Glanz geht vom Fettähnlichen zum Sammetartigen über, ihre Farbe ist grauschwarz. Beim Erhitzen zerfällt sie bei geringem Bitumengehalt zu kleinen Stücken, die aber nachher zusammensintern und dann einen harten, festen Körper bilden, diese Art entspricht daher der Sinterkohle; bei größerem Bitumengehalt erweicht die ganze Masse, es wird Gas entwickelt, wodurch nach dem Erkalten eine blasige Substanz zurückbleibt, die nicht mehr die geringste Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Kohle hat. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit langer gelber Flamme, die aber verlischt, wenn man die glühenden Kohlen nicht häufig umwendet, um sie mit frischer Luft in Berührung zu bringen. Durch diese Eigenschaften werden sie zu manchen Anwendungen

untauglich, namentlich da sie durch das Zusammenballen leicht die Rosten verstopfen und so den Zug hindern. Sie eignen sich aber sehr gut zur Darstellung des Leuchtgases und der Kohks. Die Newcastler Steinkohle gehört zu dieser Art.

Die Splint- oder harte Kohle (Sandkohle) findet sich häufig in den schottischen Lagern bei Glasgow, wo sie sehr geschätzt wird. Ihre Farbe ist schwarz bis braunschwarz, mit Harzglanz. Der Hauptbruch ist unvollkommen und schiefrig, der Querbruch uneben, splittrig, sandig. Sie entzündet sich schwerer als die vorhergehende, liefert aber, wenn sie einmal brennt, ein schönes klares Feuer und verbreitet große Hitze.

Die Kirschen- oder weiche Kohle hat im Aeußern viel Aehnlichkeit mit der Backkohle, ihr Glanz ist aber größer, daher ihr Name. Sie unterscheidet sich von der Backkohle dadurch, daß sie nicht schmilzt. Sie ist sehr zerbrechlich und liefert daher beim Ausbringen viel Gruß. Sie entzündet sich leicht, giebt ein lebhaftes Feuer mit heller, gelber Flamme, wird aber rasch verzehrt. Sie findet sich in den oberen Schichten des schottischen Lagers, Staffordshire, Lancashire u. s. w.

Die Cannel-, Pech-, Parrot-Kohle, Gagat, hat eine feste und gleichmäßige Textur, manchmal harzartigen Glanz und eine vom Grauen ins Pechschwarze übergehende Farbe. Ihr Bruch ist manchmal flach, schiefrig, gewöhnlich aber muschlig. Der Gagat ist eine besondere Abart, die namentlich früher viel zu Modeartikeln, Brochen, Dosen, Perlen u. s. w. verarbeitet wurde. Die Cannelkohle findet sich im Wigan-District, bei Lesmahagow, bei Glasgow und bei Coventry. Ihr Name ist von der Eigenschaft, an der Luft ähnlich wie ein Licht zu brennen, abgeleitet.

Der Anthracit*) unterscheidet sich von der Steinkohle dadurch, daß in ihm aller vegetabilische Ursprung verwischt ist. Er ist hart, hat schönen Glanz und ist manchmal schillernd. Der reine Anthracit ist völlig frei von Bitumen und bildet so den Gegensatz zu den bituminösen Kohlen. Wie bei der Steinkohle, so finden sich aber auch hier Uebergänge von bituminöser Kohle zum Anthracit, in denen anfangs Steinkohle, später Anthracit vorwaltet. Diese lassen sich häufig da mit Vortheil verwerthen, wo man den Anthracit nicht anwenden kann.

Ein eigenthümliches bituminöses Fossil, wohl für Steinkohlen gehalten, ist die englische Boghead- oder Torbanehill-Kohle**).

Die eigenthümlichen Eigenschaften dieser Substanz, über deren Ursprung die Ansichten der Geologen und Chemiker sehr getheilt sind, erregten vor einigen Jahren in England und auch in Deutschland bedeutendes Interesse und gaben zu großen Streitigkeiten Anlaß, die durch folgende Umstände hervorgerufen wurden. Im Anfang des Jahres 1850 wurde ein Pachtcontract zwischen dem Eigenthümer der Besitzung Torbanehill bei Bathgate, Linlithgowshire, und den Herren Russel in Falkirk abgeschlossen, welcher letzterem gegen eine bestimmte Pachtsumme das Recht verlieh, während eines Zeitraumes von 25 Jahren die in dem Boden ruhenden Kohlen, Eisenerze, Kalksteine und Thone auszubeuten; die Pachtung erstreckte sich aber nicht auf Kupfererze oder irgend ein anderes Mineral außer den angeführten. Die Herren Russel hatten bei ihren Schürfversuchen große Lager der Torbanehill-Kohle gefunden, welche von Dr. Penny im Jahre 1849 als vorzüglich geeignet für die Gasfabrikation erklärt worden war. Als solche wurde sie ausgebeutet und verkauft und gewährte bedeutenden Gewinn. Unter diesen Umständen machte der Eigenthümer eine Klage gegen die Herren Russel anhängig und forderte einen Schadenersatz von 10000 Pfd. St. unter dem Vorwande, die fragliche Substanz sei durchaus keine Kohle und keins von den ihnen contractlich zukommenden Mineralien. Der Proceß wurde im Juli und August 1853 in Edinburg verhandelt und erregte bedeutendes Aufsehen, theils durch die eigenthümlich wissenschaftliche Streitfrage, theils durch die große Anzahl Sachkundiger, welche sich gegenüber standen. Professor Ansted wußte der Substanz keinen Namen zu geben; Professor Brande erklärte sie für ein neues eigenthümliches Mineral; Professor Chapman behauptete, sie sei ein bituminöser Schiefer; Hugh Miller sagte, sie sei der brennbarste Schiefer, welcher ihm je vorgekommen sei; Professor Anderson widersprach diesen entschieden, ohne aber sich für etwas Bestimmtes zu entscheiden; Dr. Wilson nannte sie einen mit bituminöser Substanz imprägnirten Thon; diesem schloß sich Milne an. Auf der anderen Seite erklärten die Herren Graham, Stenhouse, Hofmann, Frankland, Penny, Flemming und andere Autoritäten sie unzweifelhaft für eine Kohle. Die einzige wichtige Meinungsdifferenz scheint durch die mikroskopische Beobachtung hervorgegangen zu sein, denn die Chemiker und Geologen stimmten hinsichtlich der Bestandtheile der Substanz überein, sie konnten sich nur nicht über den Namen einigen, je nach ihren Ansichten über die Constitution der Kohle. Für den Verklagten sprachen vier geübte Botaniker, welche mittelst des Mikroskops die deutlichste organische Structur mit Pflanzenzellen und Gefäßen entdeckt hatten, während die Zeugen des Klägers diese nicht finden konnten; letztere gaben indessen selbst zu, daß sie keine Botaniker seien. Auf Grund dieser verschiedenen Aussagen entschied sich die Jury zu Gunsten der Verklagten.

Kaum war der Proceß in Edinburg entschieden, so entspann sich in Frankfurt am Main der nämliche Streit von Neuem. Dort bestehen nämlich zwei Gasgesellschaften, von denen die eine berechtigt ist, Gas aus Steinkohlen, die andere Gas aus Harzen und bituminösen Substanzen zu fabriciren. Beide erklärten je nach ihrem Standpunkt das Torbanehill-Mineral für eine Kohle oder einen Schiefer und jede machte alleinigen Anspruch auf seine Benutzung. Dazu kam noch, daß nach den Zollvereinsgesetzen die zur Leuchtgasfabrikation benutzten ausländischen Kohlen Zoll zahlen müssen, während bituminöse Substanzen zollfrei eingehen. Der Streit wurde der Zollvereinsdirection in Berlin zur Entscheidung vorgelegt und diese berief eine Commission der bedeutendsten Gelehrten zur Untersuchung des Mine-

*) Anthracite in Pennsylvanien: Polyt. Centr. 1865, S. 96.
**) Dingler's Journ. 145, 212; Chem. Centr. 1856, 417; Polyt. Centr. 1859, 1237.

rals. Letztere erklärte, es sei keine Kohle, sondern eine bituminöse Substanz.

Bei dem Processe in Edinburg hatten Einige es als charakteristisch für Kohle aufgestellt, daß sich in den Destillationsproducten derselben stets Benzol finde. Dieses war von Hofmann daraus abgeschieden und in natura den Geschworenen vorgelegt. Dr. Geuther*) wiederholte die Untersuchung der Destillation und konnte kein Benzol darin entdecken und sah sich dadurch veranlaßt, sich gegen die Kohle zu erklären.

Die Torbanehill- oder Boghead-Kohle bildet ein Flötz von 16 bis 21 Zoll Mächtigkeit. Ihre Lagerung unterscheidet sich nicht von der der übrigen schottischen Cannelkohlen, die Gesteinmassen, welche mit ihr vorkommen, sind dieselben, welche sich in den übrigen Kohlenfeldern finden. Die Farbe der Kohle ist in den oberen Theilen des Flötzes braun, mit gelblich braunem Strich, in den unteren Theilen hat sie aber schwarze Farbe. Es finden sich zahlreiche fossile Pflanzen in der ganzen Masse der Kohle, namentlich Stigmarien, einige davon haben die Form großer Baumstämme von 1 bis 2 Fuß Durchmesser. Die Farbe variirt von Braun bis Schwarz, das Pulver ist olivenbräunlich schwarz. Sie beschmutzt die Finger nicht, haftet an der Zunge und hat beim Anfeuchten den eigenthümlichen Thongeruch. Sie ist sehr hart und zerbricht schwierig in der der Lagerung entgegengesetzten Richtung. Parallel mit der Lagerung läßt sie sich leicht spalten. Ihr spec. Gewicht variirt von 1,155 bis 1,260, im Durchschnitt 1,1892. Sie läßt sich leicht entzünden und brennt mit großer, heller, rauchender Flamme. Im offenen Feuer zerspringt sie mit ähnlichem Geräusch wie die meisten Cannelkohlen. Die Quantität der Asche ist nicht in allen Theilen gleich groß, Trail fand in drei verschiedenen Sorten 27,5 — 21,4 — 15,9, Geuther 26 Proc. Ebenso verschiedene Resultate ergeben die Analysen der Asche, diese enthielt in 100 Theilen:

	Herapath.	Erdmann.	Geuther.
Kieselerde	56,00	57,2	48,5
Thonerde	43,52	35,3	39,1
Eisenoxyd	0,35	7,8	12,4
Kali	0,40	—	—
Natron	0,36	—	—
Spuren von Magnesia, Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure	—	—	—
	100,63	100,3	100,00

Die Elementaranalyse gab nach Penny folgendes Resultat; die Kohle wurde dazu vorher bei 100° getrocknet.

	Mit der Asche.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	63,936	81,159
Wasserstoff	8,858	11,245
Stickstoff	0,962	1,221
Schwefel	0,320	0,406
Sauerstoff	4,702	5,969
Asche	21,222	—
	100,000	100,000

Beim Erhitzen im verschlossenen Tiegel hinterläßt sie 28 bis 35 Proc. Kohks und liefert durchschnittlich 67 Proc. flüchtige Bestandtheile.

Matter fand in der Bogheadkohle:

Kohlenstoff	60,80
Wasserstoff	9,18
Stickstoff	0,78
Sauerstoff	4,38
Schwefel	0,32
Wasser	0,40
Kieselsäure	13,19
Thonerde	9,50
Eisenoxyd	1,22
Kalkerde	0,28
	100,00

Ihrer Zusammensetzung nach unterscheidet sich diese Kohle von jeder anderen durch ihren bedeutenden Gehalt an Wasserstoff und durch den geringen Kohlenstoffgehalt ihrer Kohks. Diese bestehen aus 66 Proc. Asche und 34 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w., und sind daher als Brennstoff völlig werthlos. Sie übertrifft aber alle anderen Kohlen hinsichtlich der Quantität Gas, welche aus ihr dargestellt werden kann. Die beste Cannelkohle liefert pro Tonne (20 Centner) 11- bis 12000 Cubikfuß, während die Bogheadkohle 13- bis 15000 Cubikfuß Gas giebt. Sie entwickelt dabei das Gas bei außerordentlich niedriger Temperatur; man kann sich leicht davon überzeugen, indem man einige Stücke Boghead- und gewöhnliche Kohle in eine Retorte bringt und erhitzt. Die erstere ist schon in Kohks verwandelt, wenn die Zersetzung der letzteren noch kaum begonnen hat. Das daraus dargestellte Gas ist außerordentlich reich an Kohlenwasserstoffen und brennt mit hellleuchtender Flamme. Bei niedriger Temperatur destillirt, findet sich in dem Destillate eine große Menge Paraffin, welches von Young bei Edinburg neben anderen Producten fabrikmäßig daraus gewonnen wird.

Nach dem oben Gesagten sollte man annehmen, diese Kohle müsse zu den leicht schmelzbaren gehören, sie wird aber beim Erhitzen nicht im Geringsten erweicht, sondern die Kohks behalten vollständig die Form der Kohlen. Dieses ist wohl dadurch zu erklären, daß sie einestheils eine so große Menge Asche enthält, anderentheils aber auch durch ihre leichte Zersetzbarkeit, die schon bei einer Temperatur stattfindet, bei der keine Kohle auch nur zusammensintert.

Während (siehe weiter unten) von Einigen angenommen wird, die chemische Zusammensetzung der Steinkohlen stehe mit deren Eigenschaft zu sintern oder zu backen nicht in Einklang, so ist neuerdings von Fleck*) auf Grund einer großen Anzahl von Analysen das Gegen-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 97, 277.

*) Geinitz, Fleck und Hartig, Steinkohlen Deutschlands II., S. 229; Dingler's Journ. 80, 460; 81, 48.

theil dargethan. Derselbe classificirt die Steinkohlen danach in der Weise, daß er ermittelt hat, wie viel an Sauerstoff und Stickstoff gebundener und wie viel freier Wasserstoff auf 1000 Th. Kohlenstoff kommen, wie folgt: Es enthalten Backkohlen über 40 Th. disponibeln und unter 20 Th. gebundenen Wasserstoff, Back- und Gaskohlen über 40 Th. disponibeln und über 20 Th. gebundenen Wasserstoff, Gas- und Sandkohlen unter 40 Th. disponibeln und über 20 Th. gebundenen Wasserstoff, Sinterkohlen und Anthracite unter 40 Th. disponibeln und unter 20 Th. gebundenen Wasserstoff. Während die Steinkohlen Westphalens (Ruhrbecken) vorzugsweise Backkohlen sind, Back- und Gaskohlen, d. h. sauerstoffreiche Backkohlen nur auf wenigen Zechen, Sinterkohlen ebenfalls wenig und nur in den tiefsten Flötzlagen, dagegen Gas- und Sandkohlen kaum vorkommen, so besitzt das Saarbecken vorwaltend letztere, das Inde- und Wormrevier hauptsächlich Sinterkohlen. Dem westphälischen Kohlenreviere scheint das böhmische und schlesische am nächsten zu stehen, dann folgen die Kohlen von Mährisch-Rassitz und Schaumburg. Von der beregten Zusammensetzung der verschiedenen Steinkohlen hängt hauptsächlich die richtige Construction des Verkohkungsapparates ab. Wegen großen Gehalts an freiem Wasserstoff, dadurch bedingte reichliche Gasentwicklung und Aufblähung müssen Backkohlen in dicken, durch ihr eigenes Gewicht drückenden Lagen zur Verkohkung in mehr hohen, als flachen Oefen mit verhältnißmäßig geringer Sohlenfläche bei entsprechender Gewölbhöhe kommen. Die entwickelten kohlenwasserstoffreicheren Gase geben beim Verbrennen höhere Temperaturen, als von Gas- und Sandkohlen. Letztere, gasreich, zersetzen sich schon bei niedriger Temperatur, liefern namentlich zu Anfang eine reichliche Gasmenge, welche aber schnell abbricht und die Sinterung der Kohlen bedeutend erschwert, weshalb die Saarkohlen Kohksöfen mit großer Heizfläche und niedrigem Gewölbe erfordern, deren Wandungen namentlich gegen das Ende der Charge stark erwärmt werden müssen (Oefen von François, Haldy, Smet, Fabry und Appolt).

Von den westphälischen Kohlen finden sich die backendsten auf Zeche Pluto mit 59,88 disponibelm und 7,67 gebundenem Wasserstoff; die magerste Kohle, schon eine Sinterkohle, kommt von Zeche Hundsrücken, Flötz Hilzberg mit resp. 38,61 und 5,21 Wasserstoff. Eine Back- und Gaskohle liefert Zeche Louise Tiefbau Flötz 8 mit 44,05 disponibelm und 20,70 gebundenem Wasserstoff. Während bei den Ruhrkohlen der Kohlenstoffgehalt bis 90 Proc. steigt und kaum unter 80 Proc. sinkt, so beträgt derselbe bei den Saarkohlen bei wenig Flötzen über 80 Proc. der aschenfreien Substanz und die Differenz wird durch einen beträchtlichen Sauerstoffgehalt ausgeglichen, welcher andererseits oft das Verhältniß des disponibeln Wasserstoffs zu dem gebundenen ein gleiches sein läßt, ja sogar die Menge des letzteren den ersteren übertrifft. Die Saarkohlen besitzen einen großen Reichthum an flüchtigen Grundstoffen, viel die Backfähigkeit beeinträchtigende Faserkohle, verändern sich durch längeres Liegen an der Luft wesentlich in Folge ihres hohen Gehalts an gebundenem Wasserstoff, erzeugen in Folge dessen leicht schlagende Wetter und zeigen den Ruhrkohlen gegenüber ein lebhafteres Rußen, geringeres Ausbringen an Kohks, geringeren Heizeffect, dagegen ein höheres Ausbringen an Leuchtgas und vorzügliche Flammbarkeit. Wie bemerkt, kommen Backkohlen, sowie Back- und Gaskohlen nur untergeordnet vor; die Hauptmasse der Saarkohlen sind Gaskohlen, welche sich, je nachdem sie über oder unter 30 disponibeln Wasserstoff enthalten, in zwei Unterabtheilungen bringen lassen, von denen erstere sich noch im Appolt'schen Ofen verkohken lassen, letztere aber in den best construirten Oefen nur sehr lockeren, wenig transportabeln Kohks geben. Bei gasreichen Kohlen treten Kohlenoxyd und Wasserstoff dem Sumpfgas gegenüber in den Vordergrund, bei den Backkohlen oder bei den Back- und Gaskohlen waltet die Menge des Sumpfgases vor. Die Leuchtkraft eines Gases steht in directem Verhältniß zu dessen specifischem Gewicht und dessen Verbrennungswärme, welche beide Werthe wiederum von dessen chemischer Zusammensetzung abhängen. Da die Qualität eines Leuchtgases wesentlich von seinem Gehalt an diffundirten Theerdämpfen abhängt und diese mit dem Gehalt an disponibelm Wasserstoff der Menge nach zunehmen, so sind die besten Gaskohlen diejenigen, welche nicht bloß wegen hohen Gehalts an gebundenem Wasserstoff viel Leuchtgas, sondern auch bei viel disponibelm Wasserstoff gutes Leuchtgas geben. Gaskohlen sind, wie bemerkt, alle Kohlen, welche mehr als 20 Th. gebundenen Wasserstoff auf 1000 Th. Kohlenstoff enthalten; ihre Qualität nimmt mit den backenden Eigenschaften zu und diese sind vom disponibeln Wasserstoff abhängig.

In den Kohlenrevieren des westlichen Deutschlands treten auch Sinterkohlen in vorwaltendem Grade auf, z. B. in den Steinkohlengruben, welche in der Richtung von Aachen nach Pas de Calais Belgien, einen Theil des nordöstlichen Frankreichs durchziehen, und in Deutschland das Inde- und Wormrevier. Die oberen Flötze desselben enthalten vorwaltend backende Fettkohlen, die unteren den Anthraciten sich nähernde Sinterkohlen. Bei starkem Glanze und oft krystallinischem Gefüge besitzen dieselben eine große Zerreiblichkeit und liefern viel Kohlenklein, dessen Aufbereitung und Verwerthung um so schwieriger, als die Verkohkungsfähigkeit der Sinterkohle eine geringe ist. Zur Darstellung von Briquettes daraus eignet sich nicht jedes Bindemittel, vielmehr richtet sich die Qualität desselben nach den physikalischen Eigenschaften des Kohlenkleins und dessen chemischer Zusammensetzung. Die Briquettefabrikation ist um so schwieriger, je weniger das Kohlenklein von geringster Backfähigkeit, wie das der Sinterkohlen es ist, sich durch Einwirkung des Asphalts als Bindemittel unter Einfluß hoher Temperaturen zu einem gleichartigen Ganzen vereinigt. Fleck hat versucht, den physikalischen und chemischen Charakter einer Steinkohle durch eine graphische Darstellung zu veranschaulichen. Die Verhältnißzahlen des disponibeln und nicht disponibeln Wasserstoffs werden als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems aufgetragen, in welchem die Zahlen auf der verticalen Achse dem

disponiblen Wasserstoff, diejenigen auf der horizontalen Achse dem nicht disponiblen, d. h. dem durch Sauerstoff und Stickstoff in der bei 105° C. getrockneten Kohlensubstanz bildbaren Wasserstoff entsprechen. Errichtet man an den der Zusammensetzung eines Brennmaterials entsprechenden Stellen der Coordinatenachse eine Abscisse und Ordinate, so schneiden sich diese Linien in einem Punkte, dessen Lage als Maßstab zur Beurtheilung der physikalischen Eigenschaften des durch ihn repräsentirten Fossils dienen kann.

Zusammensetzung der Steinkohlen. Die Zusammensetzung des organischen Theils der Steinkohle variirt hauptsächlich nach dem Stadium der Zersetzung, in welcher sich die Pflanzensubstanz in der Kohle befindet. Die Steinkohle enthält mehr Kohlenstoff, viel weniger Sauerstoff und etwa die gleiche Menge oder etwa 1 Proc. Wasserstoff weniger, als die ursprüngliche Pflanzensubstanz. In Nachfolgendem sind eine größere Anzahl von Steinkohlenanalysen mitgetheilt, deren Werth aber zum Theil ein zweifelhafter ist, weil nicht alle untersuchten Kohlen wirklichen Durchschnittsproben entnommen sind, auch die Elementaranalyse Fehler zuläßt. Es finden sich z. B. Eisen und Schwefel der rohen Kohle nach dem Einäschern in ganz anderen Zuständen vor, so daß das Gewicht der Asche in der Regel nicht dem der erdigen und metallischen Substanzen gleich ist, welche der Glührückstand enthält.

Vor einigen Jahren wurde auf Veranlassung der englischen Admiralität von Playfair, Sir Henry de la Beche und Anderen eine große Untersuchung über die Eigenschaften und Zusammensetzung der Kohlenarten von fast allen Welttheilen angestellt. Die Resultate dieser höchst interessanten Arbeit finden sich im Mechanic's Magazine 1848, Nr. 1285 bis 1288 und daraus im Auszug in Dingler's Journal 90, S. 212 und 263; wir geben in nachstehenden Tabellen die Uebersichten der Zusammensetzung der Kohlen.

Zusammensetzung von Durchschnittsproben der Steinkohlen.

a. Aus Wales.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Aberaman Merthyr	1,305	90,94	4,28	1,21	1,18	0,94	1,45	85,0
Ebbw Vale	1,275	89,78	5,15	2,16	1,02	0,39	1,50	77,5
Thomas' Merthyr	1,30	90,12	4,33	1,00	0,85	2,02	1,68	86,53
Duffryr	1,326	88,26	4,66	1,45	1,77	0,60	3,26	84,3
Nixon's Merthyr	1,31	90,27	4,12	0,63	1,20	2,53	1,25	79,11
Binea	1,304	88,66	4,63	1,43	0,33	1,03	3,96	88,10
Bedwas	1,32	80,61	6,01	1,44	3,50	1,50	6,94	71,7
Hill's Plymouth Gruben	1,35	88,49	4,00	0,46	0,84	3,82	2,39	82,25
Aberdare Co.'s Merthyr	1,31	88,28	4,24	1,66	0,91	1,65	3,26	85,83
Gadly 9 Fuß Flötz	1,33	86,18	4,31	1,09	0,87	2,21	5,34	86,54
Resolven	1,32	79,33	4,75	1,38	5,07	9,41		83,9
Mynydd Newydd	1,31	84,71	5,76	1,56	1,21	3,52	3,24	74,8
Abercarn	1,334	81,26	6,31	0,77	1,86	9,76	2,04	68,4
Jones u. Co. Anthracit	1,375	91,44	3,46	0,21	0,79	2,58	1,52	92,9
Ward's Fiery Vein	1,344	87,87	3,93	2,02	0,83	7,04		—
Neath Abbey	1,31	89,04	5,05	1,07	1,60	—	3,55	61,42
Graigola	1,30	84,87	3,84	0,41	0,45	7,19	3,24	85,5
Gadly 4 Fuß Flötz	1,32	88,56	4,79	0,88	1,21	—	4,88	88,23
Machen Rock Vein	1,297	71,08	4,88	0,95	1,37	17,87	3,85	65,2
Birch-Grube, Graigola	1,360	84,25	4,15	0,73	0,86	5,58	4,43	85,1
Llynvi	1,28	87,18	5,06	0,86	1,33	2,53	3,04	72,94
Cadoxton	1,378	87,71	4,34	1,05	1,75	1,98	3,57	82,0
Oldcastle Fiery Vein	1,289	87,68	4,89	1,31	0,09	3,39	2,64	79,8
Vivian u. Son's Merthyr	1,299	82,75	5,31	1,04	0,95	4,64	5,31	67,1
Langennech	1,312	85,46	4,20	1,07	0,29	2,44	6,54	83,69
Three Quarter Rock Vein	1,34	75,15	4,93	1,07	2,85	5,04	10,96	62,5
Pentrepoth	1,31	88,72	4,50	0,18	—	3,24	3,36	82,5
Cwm Frood Rock Vein	1,255	82,25	5,84	1,11	1,22	3,58	6,00	68,8
Cwm Nanty Gros	1,28	78,36	5,59	1,86	3,01	5,58	5,60	65,6
Brymbo Main	1,300	77,87	5,09	0,57	2,73	9,52	4,22	55,4
Tivian u. Son's Rock Vawr	1,301	79,09	5,20	0,66	2,41	8,34	4,30	58,6
Coleshill	1,29	73,84	5,14	1,47	2,34	8,29	8,92	56,0
Brymbo, 2 Yards	1,283	78,13	5,53	0,54	1,88	8,02	5,90	56,2
Rock Vawr	1,29	77,98	4,39	0,57	0,96	8,55	7,55	62,50
Porth-mawr	1,39	74,70	4,79	1,28	0,91	3,60	14,72	63,1
Pontypool	1,32	80,70	5,66	1,35	2,39	4,38	5,52	64,8
Pentrefelin	1,358	85,52	3,72	Spuren	0,12	4,55	6,09	85,0

Zusammensetzung von Durchschnittsproben der Steinkohlen.

b. Aus Schottland.

	Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
		A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Verschiedene Schottische Kohlen	Wallsend Elgin	1,20	76,09	5,22	1,41	1,53	5,05	10,70	58,45
	Wellewood	1,27	81,36	6,28	1,53	1,57	6,37	2,89	59,15
	Dalkeith Coronation Flötz	1,316	76,94	5,20	Spuren	0,38	14,37	3,10	53,5
	Killmarnock Skerrington	1,241	79,82	5,82	0,94	0,86	11,31	1,25	49,3
	Fordel Splint	1,23	79,58	5,50	1,13	1,46	8,33	4,00	52,03
	Grangemouth	1,29	79,85	5,28	1,35	1,42	8,58	3,52	56,6
	Eglinton	1,25	80,08	6,50	1,55	1,38	8,05	2,44	54,94
	Dalkeith Jewel Flötz	1,277	74,55	5,14	0,10	0,33	15,51	4,37	49,8
Verschiedene Kohlen	Coleshill Co.'s Bagilt Main	1,269	88,48	5,62	2,02	1,36	0,86	1,62	55,8
	Ewlowe	1,275	80,97	4,96	1,10	1,40	8,20	3,37	54,5
	Ibstock	1,291	74,97	4,83	0,88	1,45	11,88	5,99	50,8

c. Aus Newcastle.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Willington	—	86,81	4,96	1,05	0,88	5,22	1,08	72,19
Andrew's House, Tanfield	1,26	85,58	5,31	1,26	1,32	4,39	2,14	65,13
Bowden Close	—	84,92	4,53	0,96	0,65	6,66	2,28	69,69
Haswell, Wallsend	1,286	83,47	6,68	1,42	0,06	8,17	0,20	62,70
Newcastle Hartley	1,29	81,81	5,50	1,28	1,69	2,58	7,14	64,61
Hedley's Hartley	1,31	80,26	5,28	1,16	1,78	2,40	9,12	72,31
Bates' West Hartley	1,25	80,61	5,26	1,52	1,85	6,51	4,25	—
West Hartley Main	1,264	81,85	5,29	1,69	1,13	7,53	2,51	59,20
Buddle's West Hartley	1,23	80,75	5,04	1,46	1,04	7,86	3,85	—
Hasting's Hartley	1,25	82,24	5,42	1,61	1,35	6,44	2,94	35,60
Carr's Hartley	1,25	79,83	5,11	1,17	0,82	7,86	5,21	60,63
Davison's West Hartley	1,25	83,26	5,31	1,72	1,38	2,50	5,84	59,49
North Percy Hartley	1,25	80,03	5,08	0,98	0,78	9,91	3,22	57,18
Haswell Coal Co.'s Steamboat Wallsend	1,27	83,71	5,30	1,06	1,21	2,79	5,93	61,38
Derwentwater Hartley	1,26	78,01	4,74	1,84	1,37	10,31	3,73	54,83
Broomhill	1,25	81,70	6,17	1,84	2,85	4,37	3,07	59,20
Original Hartley	1,25	81,18	5,56	0,72	1,44	8,03	3,07	58,22
Cowpen u. Sidney's Hartley	1,26	82,20	5,10	1,69	0,71	7,97	2,33	58,59

d. Aus Derbyshire.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Earl Fitzwilliam's Elsecar	1,296	81,93	4,85	1,27	0,91	8,58	2,46	61,6
Holyland and Co.'s Elsecar	1,317	80,05	4,93	1,24	1,06	8,99	3,73	62,5
Earl Fitzwilliam's Park Gate	1,311	80,07	4,92	2,15	1,11	9,95	1,80	61,7
Butterly Co.'s Portland	1,301	80,41	4,65	1,59	0,86	11,26	1,23	60,9
Butterly Co.'s Langley	1,264	77,97	5,58	0,80	1,14	9,86	4,65	54,9
Stavely	1,27	79,85	4,84	1,23	0,72	10,96	2,40	57,86
Loscoe Soft	1,285	77,49	4,86	1,64	1,30	12,41	2,30	52,8

e. Aus Lancashire.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Inch Hall Co.'s Arley	1,272	82,61	5,86	1,76	0,80	7,44	1,53	64,0
Haydock Little Delf	1,257	79,71	5,16	0,54	0,52	10,65	3,42	58,1
Balcarres Arley	1,26	83,54	5,24	0,98	1,05	5,87	3,32	62,89
Blackley Hurst	1,26	82,01	5,55	1,68	1,43	5,28	4,05	57,84
Ince Hall, Pemberton Yard	1,348	80,78	6,23	1,30	1,82	7,53	2,34	60,6
Haydock, Rushy Park	1,323	77,65	5,53	0,50	1,73	10,91	3,68	59,4
Moß Hall, Pemberton, 4 Fuß	1,258	75,53	4,82	2,05	3,04	7,98	6,58	55,7
Haydock, Higher, Florida	1,218	77,33	5,56	1,01	1,03	12,02	3,05	51,1
Ince Hall, Pemberton, 4 Fuß	1,276	77,01	3,93	1,40	1,05	5,52	1,09	57,1
Blackbrook Little Delf	1,26	82,70	5,55	1,48	1,07	4,89	4,31	58,48
King	1,300	73,66	5,30	1,68	1,58	9,06	8,72	62,4
Rushy Park Mine	1,28	77,76	5,23	1,32	1,01	8,99	5,69	56,66
Blackbrook, Rushy Park	1,27	81,16	5,99	1,35	1,62	7,20	2,68	58,10
Johnson and Wirthington's, Rushy Park	1,28	79,50	5,15	1,21	2,71	9,24	2,19	57,52
Laffak, Rushy Park	1,35	80,47	5,72	1,27	1,39	8,33	2,82	56.26
Balcarres, Haigh Yard	1,28	82,26	5,47	1,25	1,48	5,64	3,90	66,09
Haydock, Florida Main	1,267	77,49	5,50	1,27	0,88	12,84	2,02	54,4
Wigan, 4 Fuß	1,209	78,86	5,29	0,86	1,19	9,57	4,23	60,0
Ince Hall, Pemberton, 5 Fuß	1,269	68,72	4,76	2,20	1,35	18,63	14,34	56,5
Cannel, Wigan	1,23	79,23	6,08	1,18	1,43	7,24	4,84	60,33
Ince Hall Co.'s Furnace Vein	1,314	74,74	5,71	1,53	0,96	13,52	4,04	58,4
Balcarres, Lindsay	1,26	83,90	5,66	1,40	1,51	5,53	2,00	57,84
Caldwell and Thompson's, Rushy Park	1,271	76,17	5,46	1,09	0,91	14,87	1,50	58,7
Barcarres, 5 Fuß	1,26	74,21	5,03	0,77	2,09	8,69	9,21	55,90
Moß Hall, Pemberton, 5 Fuß	1,283	76,16	5,35	1,29	1,05	10,13	6,02	56,1
Moß Hall Co.'s New Mine	1,278	77,50	5,84	0,98	1,36	12,16	3,16	57,7
Cadwell and Thompson's Higher Delf	1,274	75,40	4,83	1,41	2,43	19,98	5,95	54,2
Johnson and Wirthington's Sir John	1,31	72,86	4,98	1,07	1,54	8,15	11,40	56,15

f. Durchschnitt aus obigen Analysen.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.	Ausbeute von Kohks.
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Durchschnitt von 36 Proben aus Wales	1,315	83,78	4,79	0,98	1,43	4,15	4,91	72,60
" " 18 " von Newcastle	1,256	82,12	5,31	1,35	1,24	5,69	3,77	60,67
" " 28 " aus Lancashire	1,273	77,90	5,32	1,30	1,44	9,53	4,88	60,22
" " 8 " " Schottland	1,259	78,53	5,61	1,00	1,11	9,69	4,03	54,22
" " 7 " " Derbyshire	1,292	79,68	4,94	1,41	1,01	10,28	2,65	59,32

g. Analysen von Anthraciten.

	Spec. Gewicht.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff und Sauerstoff.	Schwefel.	Asche.
Pennsylvanien	1,462	90,45	2,43	2,45	—	4,67
Wales	1,270—1,392	90,12—92,56	2,33—4,33	2,53—4,75	—	1,25—1,68
Schottland	—	91,22	2,91	5,86		—
Frankreich	1,343—1,750	87,22—94,04	1,49—4,18	0,58—3,99	—	0,94—6,90
Piesberg bei Osnabrück	1,55—1,63	84,95—88,23	1,83—2,01	0—1,66	2,08—3,72	3,44—5,40

Zusammensetzung von Durchschnittsproben der Steinkohlen.

h. Zusammensetzung außereuropäischer Kohlen.

	Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew. der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Asche.
		A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Van Diemens Land.	Südcap	—	63,40	2,89	1,27	0,98	1,01	30,45
	Berg Nicholas Break o'Day	—	57,37	3,91	1,15	0,90	9,10	27,55
	Tingal	—	57,21	3,38	1,20	1,32	7,80	29,09
	Jerusalem	—	68,18	3,99	1,62	1,12	5,89	19,20
	Douglas Fluß, Ostküste	—	70,44	4,20	1,11	0,70	9,27	14,38
	Tasman's Halbinsel	—	65,54	3,36	1,91	1,03	1,75	26,41
	Schonten-Insel	—	64,01	3,55	0,94	0,85	3,38	27,17
	Whale's Head, Südcap	—	65,86	3,18	1,12	1,14	7,20	21,50
	Adventure-Bay	—	80,22	3,05	1,36	1,90	4,80	8,67
	Sydney	—	82,39	5,32	1,23	0,70	8,32	2,04
	Borneo — Lahman	1,28	64,52	4,74	0,80	1,45	20,75	7,74
	„ 3 Fuß Flötz	1,37	54,31	5,03	0,98	1,14	24,22	14,32
	„ 11 „ „	1,21	70,33	5,41	0,67	1,17	19,19	3,23
	Formosa-Insel	1,24	78,26	5,70	0,64	0,49	10,95	3,96
	Vancouver's Land	—	66,93	5,32	1,02	2,20	8,70	15,83
	Lignit von Trinidad	—	65,20	4,25	1,33	0,69	21,69	6,84
Chili.	Conceptions-Bay	1,29	70,55	5,76	0,95	1,98	13,24	7,52
	Port Famine	—	64,18	5,33	0,50	1,03	22,75	6,21
	Chirique	—	38,98	4,01	0,58	6,14	13,38	36,91
	Laredo-Bay	—	58,67	5,52	0,71	1,14	17,33	16,63
	Talcahnano-Bay	—	70,71	6,44	1,08	0,94	13,95	6,92
	Colcurra-Bay	—	78,30	5,50	1,09	1,06	8,37	5,68
Patagonien.	Sandy-Bay Nr. 1	—	62,25	5,05	0,63	1,13	17,54	13,40
	„ „ „ 2	—	59,63	5,68	0,64	0,96	17,45	15,64

i. Zersetzungsproducte verschiedener schottischer Kohlen nach Dr. Penny.

Fundort oder Name der Kohlen.	Spec. Gew.	Flüchtige Substanzen.	Bei der Verkohlung zurückbleibender Kohlenstoff.	Asche.	Schwefel.	Wasser.	Kohks.
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Rochsoles, 1851	1,448	53,7	4,9	38,8	1,6	1,0	43,70
Hardies, 1852	1,420	34,0	4,0	58,4	*	3,6	62,40
Braune Boghead, 1851	1,160	71,06	7,10	21,2	0,24	0,4	28,30
Schwarze Boghead, 1851	1,2185	62,7	9,25	26,5	0,35	1,2	35,75
Torbanehill, 1853	1,1892	67,11	10,52	21,0	0,32	1,05	31,52
Boghead, 1849	1,1550	71,3	11,3	16,8	0,34	0,6	28,10
Bathville	1,201	64,35	12,6	22,2	0,25	0,60	34,80
Stand, Airdrie	1,4647	52,08	14,77	32,0	*	1,15	46,77
Methill	1,3002	49,23	17,57	29,7	*	3,50	47,27
Capeldrae	1,3603	45,73	19,97	31,5	*	2,80	51,47
Wemyß	1,1831	58,52	25,28	14,25	*	1,95	39,53
Balbardie, 1852	1,420	38,96	29,66	28,0	0,38	3,0	57,66
Hillhead, Kilmarnock	{1,602 / 1,320}	36,65	32,34	27,4	0,61	3,0	59,74
Brymbo	*	32,10	36,4	29,4		2,1	65,80
Lesmahagow, Auchinheath	1,1990	56,23	36,7	4,3	0,55	2,22	41,00
Bartonshill	1,280	46,0	39,6	10,0	2,0	2,4	49,60
Bartonshill	1,350	38,0	37,9	18,7	2,2	3,2	56,60
Stevenson, Ayrshire	1,3850	40,21	40,14	19,35	*	0,3	59,49
Lesmahagow, Southfield	1,228	49,34	40,97	6,34	1,35	2,0	47,31
Knightswood	1,234	44,77	41,13	11,05	*	3,05	52,18
Cairnbroe	1,247	42,83	42,67	8,50	*	6,0	51,17
Skaterigg	1,252	49,32	44,83	2,50	*	3,35	47,33
Cowdenhill	1,299	46,0	45,0	5,0	0,50	3,50	50,00
Breadisholme	1,335	39,0	48,5	8,1	0,4	4,0	56,60
Ruchill	1,223	45,73	49,27	2,5	*	2,5	51,77
Kelvinside	1,231	40,17	53,42	1,9	0,21	4,3	55,32

k. Analysen preußischer Steinkohlen von Heintz.

Fundort oder Name der Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Asche.
A. Wettiner Revier.					
Löbejüner Grube, Oberflötz, erste Sorte	81,88	3,68	3,65	—	10,79
Wettiner Grube, Oberflötz, Neutzer Zug	77,53	5,13	5,30	—	12,04
B. Waldenburger Revier.					
Segen Gottes-Grube, achtes Flötz	82,02	5,22	10,25	—	2,51
David-Grube, Hauptflötz	79,18	4,55	11,08	—	5,19
Gräfl. Hochberg-Gruben, zweites Flötz	70,87	5,63	14,35	—	9,15
Fuchsgrube, achtes Flötz	79,30	5,06	10,56	—	5,08
Glückhilf-Grube, zweites Flötz	80,82	5,10	9,51	—	4,57
Neue Heinrich-Grube, zweites Flötz	80,82	4,96	8,14	—	6,08
C. Oberschlesisches Revier.					
Eugeniens Glück-Grube, Carolinen-Flötz	73,20	4,93	19,11	—	2,76
Morgenroth-Grube, Morgenroth-Flötz	74,57	4,82	16,14	—	4,47
Königs-Grube, Heintzmanns-Flötz	73,48	4,95	18,64	—	2,93
„ „ Gerhard-Flötz	79,51	4,87	12,96	—	2,66
Louisen-Grube, Oberflötz	70,02	4,99	14,87	—	10,12
„ „ Unterflötz	70,79	5,32	19,34	—	4,55
Fausta-Grube, Fausta-Flötz	77,25	4,58	13,35	—	4,82
„ „ Clara-Flötz	76,63	4,98	13,92	—	4,47
Hoym-Grube, Hoym-Flötz	72,96	4,38	12,12	—	10,54
Leo-Grube, Leo-Flötz	78,22	4,89	12,95	—	3,94
Königin Louisen-Grube, Pochhammer-Flötz	77,25	4,98	13,86	—	3,91
„ „ „ Heinitz-Flötz	73,91	4,85	15,10	2,49	3,65
„ „ „ Reden-Flötz	82,72	5,05	10,67	—	1,56
Leopold-Grube, Leopold-Flötz	76,21	5,03	13,50	—	5,26
D. Saarbrücker Revier.					
Gerhard-Grube, Beust-Flötz	72,38	4,46	15,05	—	8,11
„ „ Heinrich-Flötz	70,20	4,70	13,27	—	11,83
Heinitz-Grube, Blücher-Flötz	80,53	5,06	11,91	—	2,50
„ „ After-Flötz	78,97	5,10	13,22	—	2,71
Duttweiler-Grube, Natzmer-Flötz	83,63	5,19	9,06	0,60	1,52
„ „ Beier-Flötz	81,29	5,30	8,54	—	4,87
E. Inde-Revier bei Eschweiler.					
James-Grube, Flötz Großkohl	89,48	4,29	3,98	—	2,25
Centrum-Grube, Flötz Großkohl	83,69	4,07	7,00	1,25	3,99
„ „ Flötz Gyr	90,62	4,50	1,31	—	3,57
„ „ Flötz Fornegel	84,06	4,27	2,22	—	9,45
F. Worm-Revier bei Aachen.					
Neulauerweg-Grube, Flötz Großathwerk	89,32	3,80	2,71	—	4,17
Neulangenberg-Grube, Flötz Furth	88,59	4,10	4,39	—	2,92
Ath-Grube, Flötz Großlangenberg	90,41	4,03	4,11	—	1,45
G. Bergamts-Revier Essen.					
Zeche Sälzer und Neuack, Flötz Röttgersbank	85,62	4,65	5,93	1,71	2,09
Zeche Victoria Mathias, Flötz Anna	86,43	5,32	5,67	—	2,58
Zeche Kunstwerk, Flötz Sonnenschein	89,58	4,30	4,04	—	2,08
Zeche Hundsnocken, Flötz Hitzberg	88,23	3,86	3,69	—	4,22
H. Bergamts-Revier Bochum.					
Zeche Engelsburg, Flötz Stennsmannsbank	85,90	4,56	4,77	1,56	3,21
Zeche Friedrich Wilhelm, Flötz Siebenhandbank	82,22	5,00	7,71	—	5,07
Zeche Präsident, Flötz Präsident	79,72	4,62	11,56	0,84	3,26
Zeche Franziska Tiefbau, Hangendes Flötz	77,10	4,55	11,79	—	6,56
Zeche Louise Tiefbau, Flötz Nr. -	78,05	5,05	12,92	—	3,98
I. Bergamts-Revier Ibbenbühren.					
Zeche Schafberg, Flötz Alexander	82,02	4,16	4,53	—	9,29
Zeche Glücksburg, Flötz Flottwell	77,25	4,02	8,14	—	10,59
„ „ Flötz Franz	72,66	4,05	9,24	—	14,05
Zeche Laura bei Minden	74,81	4,35	8,76	—	12,08

I. Analysen westphälischer und hannoverscher Steinkohlen nach Sauerwein.

Kohlen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Schwefel.	Asche.
Hohewarte	69,80	4,88	9,12	16,20
Barsinghausen (Kgl. Z.)	66,43	4,63	10,34	18,60
Kniggenbrink	72,70	5,05	6,85	15,40
Barsinghausen (Kloster)	70,00	4,76	9,94	15,30
Hohenbostel	72,12	5,01	7,97	14,90
Brön	69,70	4,30	12,50	13,50
Osterwald	68,08	4,72	9,20	18,00
Durchschnitt	69,83	4,76	9,42	16
Stadthagen 4a	84,02	4,92	4,76	6,30
„ 5a	81,70	4,88	5,92	7,50
Durchschnitt	82,86	4,90	5,34	6,90
Westphalia (melirt)	78,28	4,22	7,60	9,90
„ Gruskohle	77,12	4,03	8,25	10,60
Joh. Erbstollen (Gruskohle)	80,53	4,17	5,10	10,20
Louise, Tiefbau	81,73	4,82	6,25	7,20
Pluto	78,40	5,30	4,80	11,50
Krone (melirte Kohlen)	84,63	4,31	5,16	5,90
„ (Gruskohle)	80,56	4,00	6,74	8,70
Friedrich Wilhelm	79,97	4,23	5,40	10,40
Zollverein	79,78	4,92	9,80	5,50
Präsident	80,00	4,30	5,80	9,90
Neuessen	74,46	4,60	7,44	13,50
Durchschnitt	79,59	4,44	6,58	9,40

Nach Peters haben die lang- und kurzflammigen Kohlen die oben (S. 308) angegebene mittlere Zusammensetzung. Knapp fand die Zusammensetzung der Kohlen verschiedener Länder nach dem Durchschnitt einer großen Anzahl von Analysen:

	Kohlenst.	Wasserst.	Stickst.	Sauerst.	Schwefel.	Asche.
Aschenhalt. Kohle	79,3	4,8	0,8	7,8	7,7	5,55
Aschenfreie „	84	5	1	10		

Scheerer nimmt folgende Zusammensetzung an:

	Zusammensetzung:				
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Chem. geb. Wasser.	Hygroskop. Wasser.	Asche.
Anthracit	85	3	2	5	5
Backkohle	78	4	8	5	5
Sinterkohle	75	4	11	5	5
Sandkohle	69	3	18	5	5

	Wärmeeffect. C = 1.		
	Absol.	Specif.	Pyrom.
Anthracit	0,96	1,44	2350° C.
Backkohle	0,93	1,17	2300
Sinterkohle	0,89	1,16	2250
Sandkohle	0,79	1,06	2200

	1 Th. reducirt Blei.	1 Th. erwärmt Wasser von 0 bis 100°.	Spec. Gew.
Anthracit	26 bis 33	60,5 bis 74,7	1,41 bis 1,50
Backkohle	23 „ 31	52,8 „ 72	1,13 „ 1,36
Sinterkohle	19 „ 27	44 „ 61,6	1,13 „ 1,30
Sandkohle	21 „ 31	50 „ 71	1,05 „ 1,34

Nach den Untersuchungen von de Marsilly, Grundmann, Thompson und Varrentrapp*) ändert die Steinkohle beim längeren Lagern an der Luft in Folge einer Verwitterung ihre chemische Zusammensetzung und ihre Eigenschaften. Es werden daraus Gase, namentlich Kohlensäure und Sauerstoff, weniger Wasserstoff entbunden; ohne Aenderung des Ansehens und des specifischen Gewichtes werden solche längere Zeit gelagerten Kohlen zur Leuchtgas- und Kohksfabrikation weniger geeignet, sie backen weniger als frische und können ganz in Sandkohlen übergehen. Höhere Temperatur und das Liegen in größeren Haufen befördern diese Zersetzung, welche durch Verwittern des vorhandenen Schwefelkieses in Selbstentzündung übergehen kann. Nach Grundmann sollen gelagerte Kohlen bis 50 Proc. und mehr verlieren. Reders**) widerspricht Dem.

Nachdem wir im Vorhergehenden die einzelnen Bestandtheile der Kohlen kennen gelernt haben, bleibt uns jetzt noch übrig nachzuweisen, auf welche Weise die Elemente derselben gruppirt sind. Manche nehmen an, die gewöhnliche Steinkohle bestehe aus einem kohlenstoffreichen, anthracitähnlichen und einem anderen bituminösen Körper. Nach mikroskopischen Beobachtungen könnte man auch dieses für wahrscheinlich halten, da die einzelnen Pflanzenzellen gewöhnlich mit einer anderen Substanz gefüllt erscheinen. Wenn man aber die Schmelzbarkeit vieler Kohlensorten und die gleichmäßige Structur des zurückbleibenden Kohks betrachtet, so wird man doch zu dem Schlusse geführt, daß der Kohlenstoff nicht isolirt, sondern mit den übrigen Bestandtheilen zu einem bestimmten Körper verbunden sei.

Die Schmelzbarkeit der Kohlen ist meist um so größer, je überwiegender der Gehalt an Wasserstoff ist, nachdem die Gesammtmenge des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff zu Wasser verbunden gedacht wird. Dieser Ueberschuß ist aber nicht hinreichend, die Schmelzung zu bewirken, die Gesammtmenge der Bestandtheile nimmt daran Theil und es scheint erst dann eine weitere Zersetzung stattzufinden, nachdem die Schmelzung eingetreten ist. Wenn eine Kohle nur zwei Procent Wasserstoff enthält, so kann sie für unschmelzbar gelten. Versuche haben nachgewiesen, daß nur dann Schmelzung eintritt, wenn wenigstens drei Procent Wasserstoff und so viel Sauerstoff, als erforderlich ist, um die Hälfte des Wasserstoffs in Wasser zu verwandeln, zugegen ist. Ein solche Kohle liefert dann stets einen blasigen Kohks. Sind Wasser-

*) de Marsilly in Dingler's Journ. 149, 126; Grundmann ebend. 169, 320; Varrentrapp ebend. 175, 156; Thompson ebend. 178, 161; Geinitz, Fleck 2c. l. c. II., S. 217.

**) Polyt. Centralbl. 1866, S. 1106.

stoff und Sauerstoff aber gerade in gleichen Aequivalentmengen vorhanden, so ist die Kohle stets unschmelzbar und die Kohks sind sandig oder pulverförmig. Die neueren Ansichten von Fleck sind bereits mitgetheilt.

Aschengehalt der Steinkohlen. Der Aschengehalt der Steinkohlen schwankt von 0,15 bis 20 Proc. und mehr, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Bezeichnung und Fundorte der Kohlen.		Spec. Gewicht.	Aschenmenge in 100 Th.	Beobachter.
Splintkohle	Wylam Banks, Newcastle	1,302	13,912	
	Kohlenlager bei Glasgow	1,307	1,128	
Cannelkohle	Wigan in Lancashire	1,319	2,545	
	Parrotkohle von Edinburg	1,318	14,566	Richardson.
Kirschenkohle	Jarrow, Newcastle	1,266	1,676	
	Hauptmasse der Kohle von Glasgow	1,286	1,421	
Backkohle	Garesfield, Newcastle	1,280	1,393	
	South Hetton, Durham	1,274	1,519	
	Alais, Rochebelle (Fette und harte Steinkohlen)	1,322	1,410	
	Rive de Gier, P. Henry (Fette und harte Steinkohlen)	1,315	2,960	
	Flênu von Mons (Fettkohlen mit langer Flamme.)	1,276	2,10	
	" " "	1,292	3,68	
	Rive de Gier, Cimetière	1,288	3,57	
	" " "	1,294	2,99	
	" " " Couzon	1,298	2,72	
	" " " "	1,311	5,32	
	Lavayesse	1,284	5,31	
	Epinac	1,353	2,53	
	Commentry	1,319	0,24	Regnault.
Sinterkohle	Blanzy	1,362	2,28	
	Rive de Gier, Grand Croix	1,298	1,78	
	" " " " "	1,302	1,44	
Sandkohle	Anthracit von Lamure, Dep. de l'Isère	1,362	4,57	
	" " Macot	1,919	26,47	
Backkohle	Obernkirchen	1,279	1,00	
Sinterkohle	Ceral, Dep. Aveyron	1,294	11,86	
Sandkohle	Noroy, Dep. des Vosges	1,410	19,20	
Sinterkohle	St. Girons	1,316	4,08	
	Belestat	1,305	0,89	
Backkohle	Czernitz, Oberschlesien	1,362	5,80	
	Grube Gnade Gottes, Niederschlesien	1,285	4,65	
	" Glückhilf	1,276	0,80	
	Sulzbach bei Duttweiler, Saarbrücken	1,258	0,15	
	Wettin, Saalkreis	1,466	24,40	
	Sälzer und Neuack, Westphalen	1,288	0,70	
	Potschappel, Sachsen	1,454	27,70	Karsten.
Sinterkohle	Königin Louise, Oberschlesien	1,280	0,2	
	Königsgrube, "	1,285	0,6	
	Merchweiler Saarbrücken	1,282	0,9	
	Zeche Frischauf, Niederschlesien	1,518	23,4	
Sandkohle	Hundsnoken, Westphalen	1,338	0,6	
	Beata, Oberschlesien	1,383	11,9	
	Nr. 1. Beaver Creek, Lucerne County	1,560	1,28	
	" 2. " " " "	1,594	4,00	
	" 3. " " " "	1,613	5,01	
	" 4. " " " "	1,630	5,063	
	Maryland und Pennsylvanien	1,320	7,52	Johnston.
	" " "	1,350	9,58	
	" " "	1,365	10,35	
	" " "	1,385	11,75	
	" " "	1,485	14,41	

Hartig, Johnson, Playfair und Brix haben die unverbrennlichen Theile der Steinkohlen, worunter Asche und von derselben eingewickelte Kohlentheilchen verstanden werden, in folgenden Mengen gefunden:

Amerikanische Kohlen	5,0	bis	18,5	Proc.
Englische	2,9	"	27,7	"
Preußische	1,5	"	11,6	"
Sächsische	7,4	"	63,4	"

Durch mechanische Aufbereitung mittelst Separationstrommel und Setzmaschine läßt sich ein Theil dieses Kohlengehalts der Asche wiedergewinnen.

Reine Steinkohlen enthalten selten mehr als 5 bis 10 Proc. Asche; ein größerer Gehalt verdankt seine Entstehung gewöhnlich einer Einmengung von Schieferthon und Schwefelkies, welche sich durch Aufbereitung der Kohlen zum größten Theil entfernen lassen. Der Schwefelkiesgehalt der Steinkohlen geht beim Verbrennen derselben in Eisenoxyd, Einfach-Schwefeleisen, Schwefeldampf und schweflige Säure über, durch welche letztere Producte die Roststäbe stark angegriffen werden, während ein größerer Eisenoxydgehalt das Zusammenbacken der Asche befördert, wodurch sich der Rost verstopft und auch die Roststäbe beim Entfernen der Asche leiden. Die Asche besteht hauptsächlich aus Thon und Eisenoxyd, etwas Kalk und Magnesia, je nach dem beigemengten Schieferthon aus mehr oder weniger Alkalien, Schwefelsäure und zuweilen Spuren von Phos-

phorsäure. In geringen Mengen hat man in Steinkohlenaschen Jod, Brom, Baryt, Blei, Kupfer, Silber, Nickel, Zink, Titansäure ꝛc. gefunden.

Die procentische Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenaschen ergiebt sich aus nachfolgenden Zusammenstellungen:

Englische und schottische Kohlenaschen nach Phillips.

	Name und Fundort der Kohlen.	Kieselerde.	Thonerde und Eisenoxyd.	Kalk.	Magnesia.	Schwefelsäure.	Phosphorsäure.	Summa.	Aschengehalt der Kohlen.
Wales	Pontypool	40,00	44,78	12,00	Spuren	2,22	0,75	99,75	5,52
Wales	Bedwas	26,87	56,95	5,10	1,19	7,23	0,74	98,08	6,94
Wales	Porthmawr	34,21	52,00	6,199	0,659	4,12	6,633	97,821	2,91
Wales	Ebbw Vale	53,00	35,01	3,94	2,20	4,89	0,88	99,92	14,72
Wales	Coleshill	59,27	29,09	6,02	1,35	3,84	0,40	99,97	10,70
Schottland	Fordell								
Schottland	Splint	37,60	52,00	3,73	1,10	4,14	0,88	99,45	1,50
Schottland	Wallesend								
Schottland	Elgin	61,66	24,42	2,62	1,73	8,38	1,18	99,99	4,0

Amerikanische Anthracite und Steinkohlen von Johnston.

	Sugar loaf Co.'s Anthracit erste Sorte, spec. Gew. 1,591.	Zweite Sorte, spec. Gew. 1,574.	Dritte Sorte, spec. Gew. 1,550.	Buck Mountain Anthracit, spec. Gew. 1,559.	Summit Coal Co. Beaver Creek Anthracit, spec. Gew. 1,613.	Zweite Sorte, spec. Gew. 1,594.	Stephenson's Bluff Anthracit, Beaver Creek, spec. Gew. 1,612	Salemvein Anthracit, Pottsville, spec. Gew. 1,569.	Quins Run Steinkohle, spec. Gew. 1,372.
Aschengehalt der Kohlen	4,83	8,73	2,24	3,08	5,01	4,00	3,71	6,75	6,80
Farbe der Asche	Hellbraun.	Röthlichweiß.	Weiß.	Röthlichbraun.	Fahl.	Röthlichgrau.	Fahl.	Ziegelroth.	Grau.
Kieselerde	53,603	45,105	43,68	45,60	54,50	50,25	50,05	50,00	76,00
Thonerde	36,687	37,000	39,34	42,75	34,45	38,90	39,04	38,90	21,00
Eisenoxyd (und Phosphorsäure?)	5,590	13,000	8,22	9,43	7,50	8,75	8,75	8,00	2,60
Kalk	2,857	1,380	5,76	1,41	2,25	0,85	1,56	2,10	—
Magnesia	1,076	2,430	3,00	0,33	1,30	1,25	1,30	0,90	—
Manganoxyd	0,186	—	—	—	—	—	—	—	—
Verlust	0,001	1,085	—	0,48	—	—	—	0,10	0,40
	100,000	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wassergehalt der Steinkohlen. Dieser, geringer als bei den übrigen Brennstoffen, ist bei Anthraciten verschwindend klein und steigt selten auf 12 Proc., wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Amerikanische Steinkohlen (Anthracit) 0,00 bis 3,12 Proc.
Englische „ .... 0,61 „ 9,31 „
Preußische „ .... 1,00 „ 7,00 „
Sächsische „ .... 4 „ 12 „

Ein Benetzen der Steinkohlen mit Wasser vermindert deren Heizeffect, kann aber bei zerfallenen Kohlen, backendem Kohlenklein insofern von Nutzen sein, als es das vorzeitige Hindurchfallen der feinen Theile durch den Rost verhindert, das Zusammenbacken befördert und eine gleichmäßigere Verbrennung herbeiführt. Magere Steinkohlen, mit Wasser oder besser Wasserdampf in Berührung gebracht, geben durch Wasserzersetzung unter Bildung von Kohlenoxydgas und Wasserstoff eine längere Flamme, aber unter Verminderung des Heizeffects. Man stellt unter den Rost ein Gefäß mit Wasser, um durch die strahlende Wärme und in dasselbe fallende Cinder Wasserdampf zu obigem Zwecke zu erzeugen, welcher nebenbei Roststäbe und Wandungen des Feuerraums vor dem Ausbrennen schützt.

Specifisches Gewicht. Dasselbe steigt am höchsten bei Anthraciten (bis 1,75) und ist bei Sandkohlen größer (1,289 bis 1,637), als bei Backkohlen (1,165 bis 1,466). Aschengehalt und specifisches Gewicht stehen, wie aus der Tabelle auf S. 327 hervorgeht, in keinem bestimmten Zusammenhang. Bei größerem Aschengehalt kann eine Kohle locker sein, umgekehrt eine aschenarme dichter. Das Gewicht der Volumeinheit*) variirt je nach dem Aschengehalt, nach der Größe der Stücke und des Meßgefäßes und nach sonstiger Beschaffenheit der Kohlen. 100 Liter wägen mit dem leeren Raume etwa 80 bis 100 Kilogr. Das Gewicht eines Volums Kohlen ist bei großen Kohlen geringer als bei kleinen; beim Messen derselben in kleinen Stücken bleiben etwa $^2/_5$ leere Zwischenräume. Das Gewicht eines Dresdener Scheffels (103,9 Liter) wiegt bei von Johnson, Playfair u. A. untersuchten

*) Messen oder Wägen von Steinkohlen: Hartig, über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens; Wagner's Jahresber. 1860, S. 627; Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1860, S. 31; Schlesische Wochenschrift 1859, Nr. 22; Geinitz, Fleck u. Hartig's Steinkohlen ꝛc., II. 167, 175. Ueber Transportfähigkeit d. Steinkohlen: De la Beche u. Playfair in Dingler's Journ. 110,212.263; Brix l. c. S. 33.

Amerikanischen Kohlen	150	bis	186,9	Pfd. sächs.
Englischen „	165,6	„	220,0	„ „
Preußischen „	144,1	„	187,4	„ „
Sächsischen „	140,3	„	197,6	„ „
Durchschnittlich			173,5	„

Da beim Messen der Kohlen bedeutende Differenzen vorkommen können, so empfiehlt sich nur allein ein Wägen, wie bei fast allen in der Industrie gebrauchten Rohstoffen. Die Umständlichkeit des Wägens und die Möglichkeit von Betrug durch Anfeuchten der Kohlen können kaum in Betracht kommen, da die durch Annetzen der Kohlen mögliche Benachtheilung des Käufers noch nicht $1/_6$ der beim Messen in großen Stücken und noch nicht $1/_3$ der bei kleinen Stücken möglichen unabsichtlichen Abweichung vom Sollquantum beträgt; thatsächlich schwankt die Summe der Zwischenräume zwischen 22 bis 48 Proc. Selbst gänzlich mit Wasser getränkt, nimmt trockne Steinkohle im Mittel nur um 3 bis 5 $1/_4$ Proc. zu. Anstehende Kohlenmassen nehmen nach der Gewinnung das $8/_2$- bis $5/_3$-fache Volum ein; nach umfassenden Versuchen im Essen-Werdenschen B.-A.-Bezirke ist ein Verhältniß von 1 : 1,42 beobachtet. De la Beche und Playfair fanden den Cubikmeter gestauter Kohle = 753 bis 1006 Kilogr., während der Cubikmeter derber Kohle ohne Zwischenräume nach dem specifischen Gewichte 1235 bis 1595 Kilogr. wiegen würde. Je mehr die Steinkohlen geneigt sind, an der Luft zu zerfallen, um so größer ist ihre Zerreiblichkeit; es können 35 bis 88 Proc. ihres Gewichts Abgang durch Reibung stattfinden.

Wärmeeffect der Steinkohlen. Der theoretische Wärmeeffect verschiedener Steinkohlensorten ist S. 148, 325 angegeben. — Nach Brix verwandelte 1 Pfd. preuß. Steinkohlen 6,10 bis 8,93 Pfd. Wasser von 0° R. in Dampf von 88 bis 92° R., durchsch. 7,1 Pfd., bei einem Gewicht 1 Tonne Steinkohlen = 4 Scheffel = 326 bis 424 Zollpfd.; nach Playfair und de la Beche 1 Pfd. amerikanische Steinkohlen 5,84 bis 8,99, englische 5,30 bis 8,57 Pfd. Wasser. — Nach Hartig wurden von 1 Pfd. trockner sächsischer Kohlen durchschnittlich 4,07 bis 7,97 Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 150° C. verwandelt; $1/_3$ der von den Kohlen ausgegebenen Wärme geht bei guten Dampfkesselfeuerungen ungenutzt verloren. — Nach Sauerwein wurden von 1 Pfd. hannoverschen Kohlen 5,61 bis 6,66 Pfd., von westphälischen 6,26 bis 7 Pfd. Wasser in Dampf von 150° C. verwandelt.

Verhalten der Steinkohlen in der Hitze. Wie bereits bemerkt, erhitzen sich die Steinkohlen zuweilen von selbst bis zur Entzündung. Bei Luftzutritt verbrennen dieselben unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffgasen mit heller, meist rußender Flamme, welche bei den langflammigen Kohlen länger als bei den kurzflammigen dauert, am wenigsten lang bei Anthracit. Bei dem Verbrennen geht nur der geringere Theil Kohlenstoff in den brennbaren Gasen fort, der größte Theil bleibt als Kohks zurück, welcher nach vollständiger Verbrennung die Asche zurückläßt. Werden die glühenden Gase abgekühlt oder der Luftzutritt ist beschränkt, so scheidet sich aus denselben ein Theil Kohlenstoff aus, welcher den für die Umgebung lästigen Steinkohlenrauch bildet und Verlust an Wärme herbeiführt. Nach Versuchen in England lieferte 1 Tonne = 20 Ctnr. Steinkohlen bei gewöhnlicher Verbrennung 25 Pfd. Ruß, welcher eine Heizkraft von $4/_5$ der Kohle hat. Der Verlust an letzterer durch fortgeführten Kohlenstoff beträgt danach nicht ganz 1 Proc. Von Hartig l. c. sind für die Industrie sehr wichtige Versuche über den Einfluß der Bedienung des Feuers, verschiedene Rosteinrichtungen, starke und schwache Feuerung, den Einfluß der Zugschieberöffnung bei gleich starkem Feuer und den Einfluß des Verhältnisses zwischen Rostfugen und Rostfläche bei Dampfkesselfeuerung mit Steinkohlen angestellt.

Trockne Destillation der Steinkohlen*). Die Steinkohlen geben bei Luftabschluß erhitzt je nach ihrer Zusammensetzung, der Schnelligkeit des Erhitzens und der Höhe der Temperatur Producte von verschiedener Beschaffenheit und Menge, nämlich:

a) Gase, hauptsächlich Grubengas, etwas ölbildendes Gas, freien Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickgas, Schwefelwasserstoffgas u. a. Gase, mit denen Dämpfe (Ammoniaksalze, Schwefelkohlenstoff ꝛc.) gemengt sind. Diese Gase, als Hauptproduct erzeugt, dienen zur Gasbeleuchtung (s. Art. Leuchtstoffe) und Heizung; als Nebenproducte bei der Darstellung von Kohks erhalten, verwendet man sie zur Heizung der Verkohkungsöfen, Dampfkessel ꝛc. 100 Pfd. Kohlen liefern bei anthracitartigen Kohlen 200 bis 300, bei bituminösen bis 800 Cubikf. Gas.

b) Wäßrige Flüssigkeit, mit einem Ammoniakgehalt, zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak für Agriculturzwecke und von Salmiak (Bd. I. S. 540), sowie zur Bereitung von Ammoniakalaun (Bd. I. S. 124). Die chemische Fabrik von Spencer und Dixon bei Manchester verbraucht jährlich zur Alaunbereitung 800000 Gallonen Ammoniakflüssigkeit von den Gasanstalten jener Stadt.

c) Theer (s. Art. Theer), gewöhnlich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation erhalten, ein Gemenge verschiedenartiger öliger und harziger Substanzen von verschiedenem Grade der Flüchtigkeit. Derselbe findet entweder directe Anwendung (als Anstreichmittel für Metalle und Holz, als Desinficirmittel im Gemenge von 2 bis 4 Th. mit 100 Th. Gips, zur Darstellung schwarzer Farben nach Newton durch Glühen eines Gemenges von 200 Pfd. gelöschtem Kalk, 160 Pfd. Steinkohlentheer und 18 Pfd. Alaun u. dgl. m.) oder wird nach und nach bei verschieden hohen Temperaturgraden destillirt, wobei Oele von verschiedener Schwere erfolgen, welche die mannigfachste Anwendung finden, z. B. Naphtha oder rectificirtes Theeröl zum Auflösen von Kautschuk und zu Anilinfarben, Benzin zum Entfetten und als Fleckwasser; die schwereren Oele dienen zur Conservation des Holzes, als Leuchtstoffe (z. B. Hydrocarbür, Photogen ꝛc.) zum directen Verbrennen auf Lampen oder durch Sättigung schlecht leuchtender Gase damit, als Schmieröl u. dgl.

*) Liebig-Poggendorff's Handwörterbuch 1861, Bd. 8, S. 248; Calvert in Dingler's Journ. 175, 378; Polyt. Centralbl. 1863, S. 317.

mehr. Das beim Destilliren zurückbleibende **Steinkohlentheerpech** dient im Gemenge mit Kalk, Sand ꝛc. als künstlicher Asphalt zum Straßenpflaster (Bd. I. S. 690), im Gemenge mit 10 bis 12 Harz und 8 bis 10 Kalk als Schiffspech, als Klebmittel bei der Briquettefabrikation u. dgl. m.

d) **Kohks**, welche man entweder unter Vernachlässigung der übrigen Destillationsproducte als Hauptproduct darstellt oder bei der Gasfabrikation als Nebenproduct erhält (s. Art. **Leuchtstoffe**).

VIII. **Kohks.** Zweck der Verkohkung. Kohks (vom Lat. coagere oder coquere), schon in der Mitte des 17. Jahrhunderts in England angewendet, erzeugt man durch trockne Destillation der Steinkohlen:

a) Zur Concentration des rauchfrei verbrennenden und einen hohen pyrometrischen Wärmeeffect gebenden Kohlenstoffs, welcher durch dessen große Dichtigkeit noch erhöht wird. Rohe Steinkohlen haben mehr oder weniger die bei Schmelzprocessen störende Eigenschaft, in der Hitze weich zu werden oder sich aufzublähen und widrig riechende Gase und Rauch zu entwickeln. Beim Verkohken erfolgen meist größere Stücke als die ursprüngliche Kohle.

b) Zur theilweisen Entfernung des im beigemengten Schwefelkies enthaltenen Schwefels (Abschwefeln der Steinkohlen), welcher auf die Roststäbe, Dampfkessel, das Schmelzproduct ꝛc. störend einwirkt. Es bleibt aber bei der Verkohkung von dem in den Kohlen enthaltenen Schwefel etwa $1/3$ als niedrigere Schweflungsstufe des Eisens, als Schwefelcalcium ꝛc. zurück, welche beim Verbrennen des Kohks schweflige Säure geben. Man ist nun bemüht gewesen, diesen Antheil Schwefel noch möglichst zu vermindern*). Als wesentliches Verbesserungsmittel hat man das Ablöschen der glühenden Kohks in Wasser oder nach **Scheerer**, **Ihne** u. A. das Einleiten von Wasserdampf in die Verkohkungsöfen angewendet, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, in letzterem Falle aber auch der Wasserdampf vom Kohlenstoff unter Wegführung brennbarer Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxydgas) zerlegt wird. **Calvert** und **Chenot** mengen beim Verkohken zur Bildung von Chlorschwefel Kochsalz ein und **Bleibtreu** mengt backendes Kohlenklein mit Kalkpulver, damit demnächst bei Anwendung der erzeugten Kalkkohks in Schmelzöfen der Schwefelgehalt durch den Kalk in die Schlacke geführt wird. **Kopp** löscht die Kohks mit verdünnter Salzsäure ab, wäscht die gelösten Salze aus und trocknet die nassen Kohks an der Luft oder durch die Wärme der Kohksöfen.

Anwendbarkeit einer Steinkohle zur Verkohkung. Die Brauchbarkeit einer Steinkohle zum Verkohken hängt hauptsächlich ab:

a) Von ihrer Fähigkeit, in der Hitze mehr oder weniger zu backen und einen hinreichend zusammenhängenden Kohks zu geben. Wonach die Eigenschaft zu backen sich richtet (S. 313), und daß dieselbe sich beim längeren Lagern der Kohle verliert (S. 326), ist bereits erwähnt. Außerdem ist auf das Backen von Einfluß der Wassergehalt, der Aschengehalt und die beim Verkohken angewendete Temperatur. Während z. B. die Kohlen von Südstaffordshire, unter gewöhnlichen Verhältnissen verkohkt, einen schwach gefritteten Kohks geben, so liefern sie ein festes Product bei rasch bis zum hellen Rothglühen gesteigerter Hitze. Man wendet zum Verkohken gewöhnlich Backkohlen, namentlich Klein davon an, dessen Verwendung bei Kesselfeuerungen wegen schwierigerer Behandlung des Rostes der mageren Kleinkohle nachgestellt wird, und kann so nach der gewählten Verkohkungsmethode verschieden dichte Kohks erzielen. Sinterkohlen geben dichte Kohks und Sandkohlen mürbe, zerreibliche. Zuweilen verkohkt man mageres Steinkohlenklein im Gemenge mit Fetten und mit Pech (Polyt. Centralbl. 1862, S. 1137; Berggeist 1857, S. 100).

b) Von dem Aschengehalt, welcher sich in den Kohks concentrirt, deren Heizkraft herabstimmt und beim Verbrennen das Zuschlacken des Rostes begünstigt. Kohlen mit 5 Proc. Asche geben einen beim Eisenhohofenbetriebe noch brauchbaren Kohks. Neuerdings (seit 1840) wendet man als Hauptmittel zur Erzielung aschenarmer Kohks (mit 5 bis 7 Proc. Asche) die **mechanische Aufbereitung** (Waschen) der Steinkohlen*) zur vorherigen Abscheidung von Schwefelkies und eingemengtem Schieferthon an.

Die meisten französischen und belgischen Eisenbahngesellschaften stellen die Anforderung an die Kohkslieferanten, daß ihr Brennmaterial nicht mehr als höchstens 6 Proc. Asche hinterlassen dürfe. Von jeder Lieferung wird eine normale Durchschnittsprobe genommen, der Aschengehalt derselben genau bestimmt und danach die Bezahlung normirt, indem, wenn die Kohks unter 6 Proc. Asche halten, für jedes Procent eine Vergütung gegeben wird, während die Fabrikanten für jedes Procent mehr in eine gewisse nicht unbeträchtliche Strafe genommen werden. Obgleich auf diese Weise das Brennmaterial theurer als früher bezahlt wird, so werden doch bedeutende Summen jährlich erspart, indem die Locomotiven nicht mehr so sehr der Abnutzung ausgesetzt sind und durch verkürzte Fahrzeit, namentlich bei Güterzügen, mehr leisten können als früher.

Im Newcastler Kohlenrevier finden sich einzelne Flötze, welche ganz bis zu Tage ausgehen und daher ohne alle Mühe ausgebeutet werden können. Sie enthalten aber so viel Schwefelkies, daß sie als Brennstoff werthlos sind. Aus diesen scheidet man durch einen Waschproceß den Kies aus, verwendet diesen in der Schwefelsäurefabrikation und verwandelt die zurückbleibenden Kohlen in vortreffliche Kohks.

Die Kohlen werden vor dem Waschen zuerst sortirt, indem man sie durch ein System von vier schräg über

---

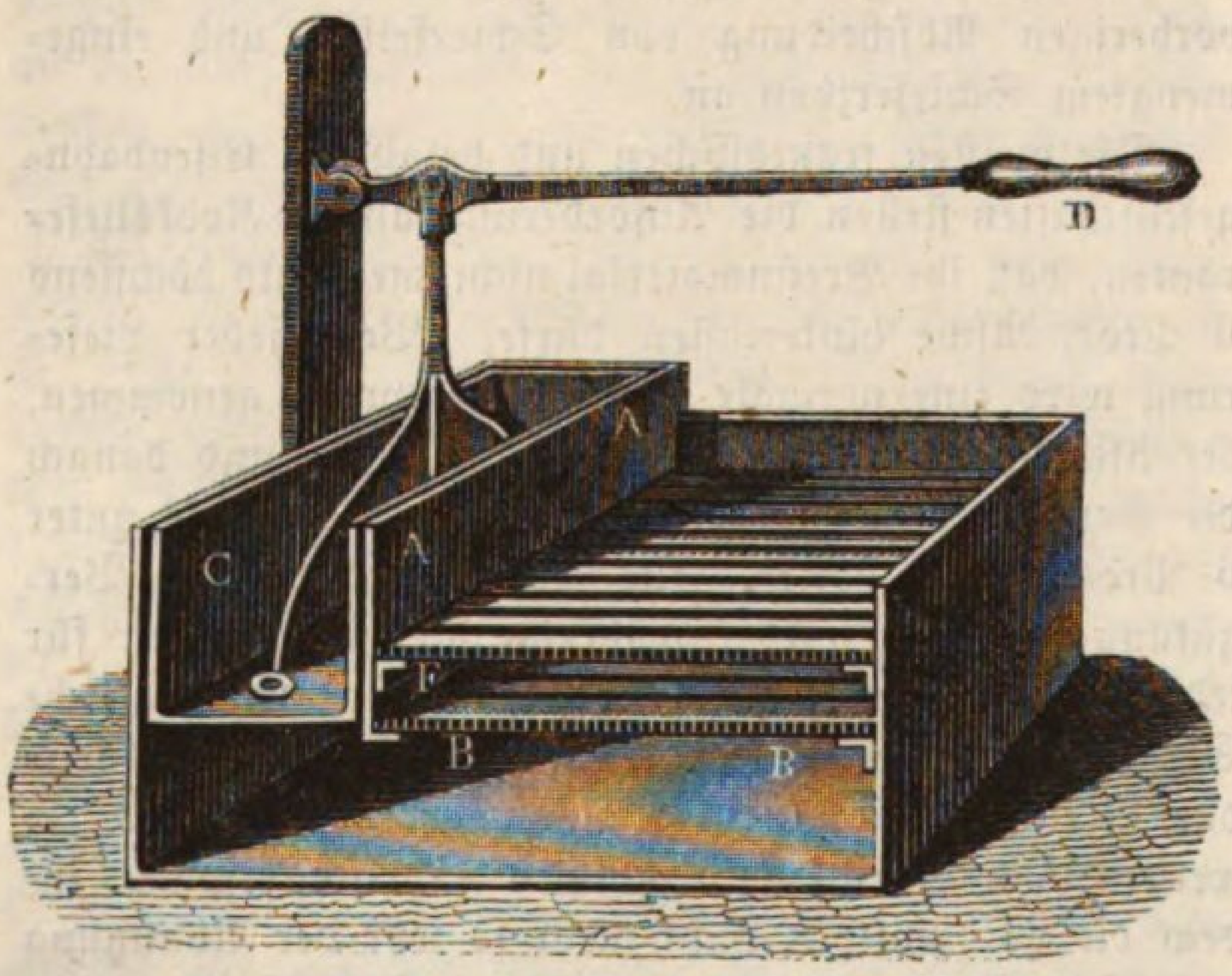
*) Entschwefelung durch Wasserdampf: **Dingler's** Journ. 151, 110; 126, 294; 162, 194; Polyt. Centralbl. 1854, 1273; 1859, 138; — durch Kalk: Polyt. Centralbl. 1858, 255; durch Salzsäure: **Dingler's** Journ. 168, 75.

*) **Meynier** in Dingl. 144, 91, **Bessemer** ebendas. 152, 286; **Lebleu** im Polyt. Centralbl. 1860, 1358; **Bauer** im Polyt. Centralbl. 1862, 1265; Studienreise d. Studir. d. Gewerbeinstituts 154; **Lürmann** im Berggeist 1865, Nr. 35; Kohlenwäsche in Saarbrücken im Berggeist 1854, Nr. 51, 61, 63, 1866, Nr. 27; Kohlenseparation bei Dortmund im Berggeist 1864, Nr. 7, 48; **Geinitz**, **Fleck** und **Hartig** c. l. II.

einander aufgestellten Sieben — Rättern — wirft. Die auf dem ersten Siebe zurückbleibenden Kohlen werden unmittelbar als Stückkohlen in den Handel gebracht, die auf dem zweiten und dritten zurückbleibenden, sog. Nußkohlen, werden zuerst von Kindern ausgesucht, um die gröberen Schiefertheile zu beseitigen, das Kohlenklein, welches durch das letzte Sieb gegangen ist, entweder durch Mühlen oder Walzwerke zerkleinert. Erstere haben die Form der Kaffeemühlen. Nachdem das Zerkleinte abermals einer Separation in Rättern, cylindrischen oder conischen Trommeln unterworfen, erfolgt die Abscheidung der leichten Kohle von den schweren Beimengungen von jeder Sorte theils auf gewöhnlichen hydraulischen, theils auf continuirlich wirkenden Setzmaschinen, von denen im Nachstehenden einige Constructionen mitgetheilt werden sollen. Zuweilen findet auch ein Schlämmen auf Gräben, ähnlich wie bei der Erzaufbereitung, oder eine Klaubarbeit Statt. Kohks aus gewaschenen Kohlen gestatten z. B. beim Eisenhohofenbetrieb eine Verminderung des Brennmaterialverbrauchs wegen verminderten Aschengehalts, leichteren Ofengang und eine bessere Qualität des Products.

Fig. 882 stellt den von Marsilly construirten Setzapparat im Durchschnitt dar. Er besteht aus einem Kasten A, der durch eine eiserne Scheidewand, welche indessen nicht bis zum Boden reicht, in zwei Räume getheilt ist. In der größeren Abtheilung liegen zwei Metallplatten B und F in gewissen Entfernungen über einander, beide sind mit feinen Löchern durchbohrt. In dem kleineren Raume befindet sich das Piston C, welches an einer Stange an dem Hebel D aufgehängt ist. Die Kohlen werden auf die Platte F gebracht, der Apparat so weit mit Wasser gefüllt, daß die Kohlen davon bedeckt werden, und so viel Wasser in das hohle Piston gebracht, daß dieses ohne alle Mühe niedergedrückt werden kann, aber doch noch gerade auf dem äußeren Wasser schwimmt. Indem man dann das Piston, dessen Bodenfläche nahezu ein Drittel so groß wie die der Metallplatte ist, hebt und mit einem kräftigen Stoß wieder niedersenkt, dringt das Wasser wiederholt durch die Löcher und wirft die auf der Platte befindlichen Kohlen ungefähr 6 Zoll hoch in die Höhe; sie bleiben einen Augenblick im Wasser suspendirt, die schwersten Theile, der Schiefer und Kies, fallen zuerst zu Boden, während die reineren Kohlen sich nur allmälig absetzen. Indem das Piston wieder in die Höhe gezogen wird, strömt das Wasser abwärts und nimmt die auf den Kohlen noch abgelagerten feinen Theilchen mit sich, diese werden dann auf dem zweiten Siebe B gesammelt. Nachdem das Spiel des Pistons 20 bis 30 Mal wiederholt ist, sind die Kohlen hinreichend gereinigt, man nimmt sie darauf mit einer Schaufel von den darunter liegenden schweren Theilen vorsichtig ab und beschickt den Apparat von Neuem. Das schlammige Wasser wird von Zeit zu Zeit durch einen am Boden befindlichen Hahn abgelassen und durch frisches ersetzt.

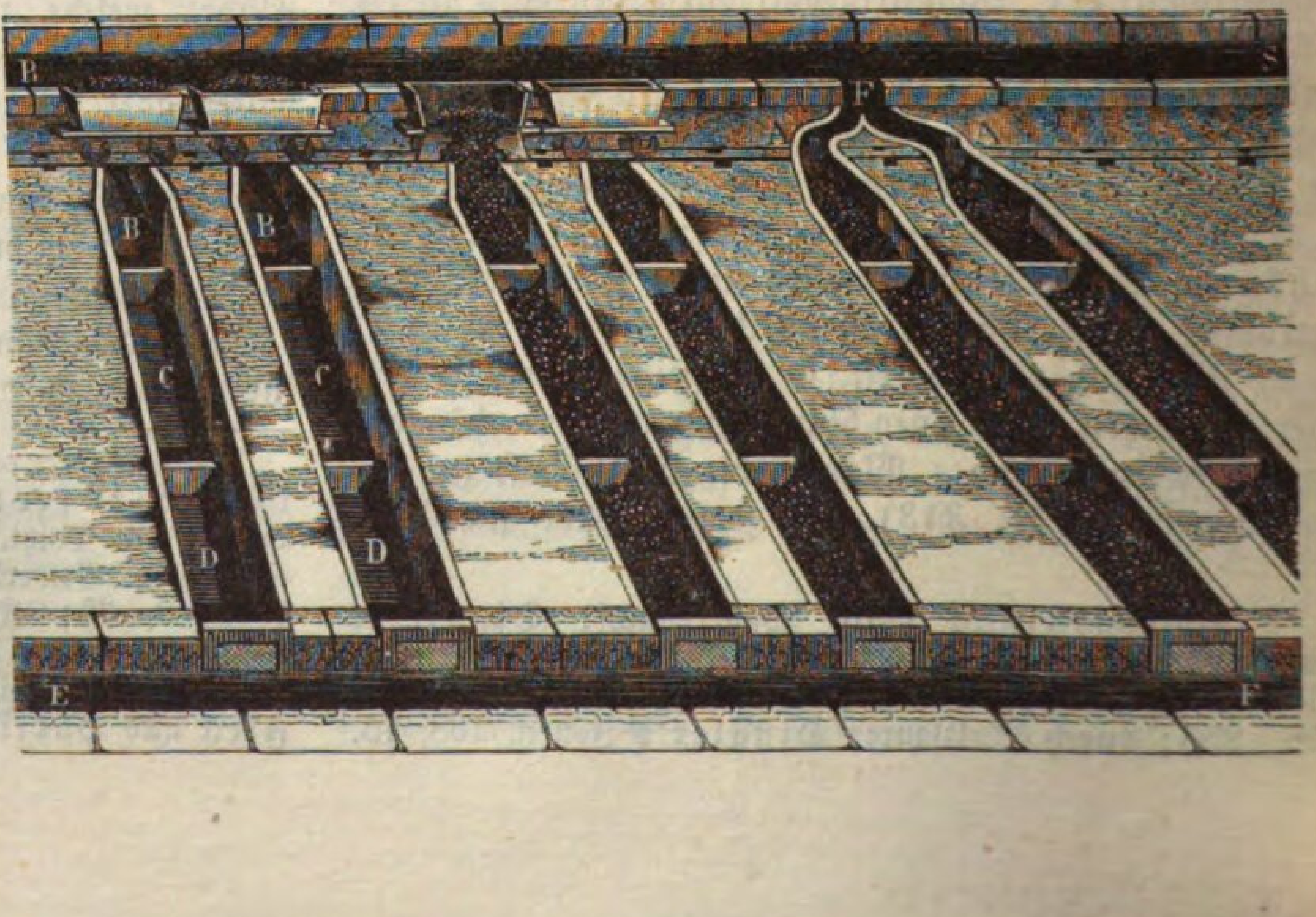
Fig. 882.



Ein solcher Apparat, der in der Nähe von Mons errichtet ist, ist 5 Fuß 3 Zoll lang, 10 Fuß 2 Zoll breit, 3 Fuß 6 Zoll hoch und erfordert täglich circa 600 Cubikfuß Wasser.

In Commentry wendet man einen Apparat an, der den Schlämmgräben zur Aufbereitung der Erze sehr ähnlich ist. Er ist in Fig. 883 perspectivisch gezeichnet. Er besteht aus langen Gräben, die durch Scheidewände in drei Räume getheilt werden. Der Zufluß des Wassers findet durch die Rinne RS Statt, es wird durch den Canal F vertheilt und seine Quantität durch einen Schützen bei A regulirt. Die einzelnen Cisternen sind 27 Zoll breit und eben so tief, B ist $6\frac{1}{2}$, C 16 Fuß und D 10 Fuß lang. Die rohen Kohlen werden bei B eingeschüttet, kommen daselbst mit einem kräftigen Wasserstrahl in Berührung und werden mit Schaufeln und Krücken häufig bewegt. Die leichten Theile werden von dem Strome fortgerissen und lagern sich theils in C, theils in D ab, da die Scheidewände der einzelnen Räume nicht bis an das Niveau des Wassers reichen. Am äußersten Ende von D ist ein feines Sieb von Weiden-

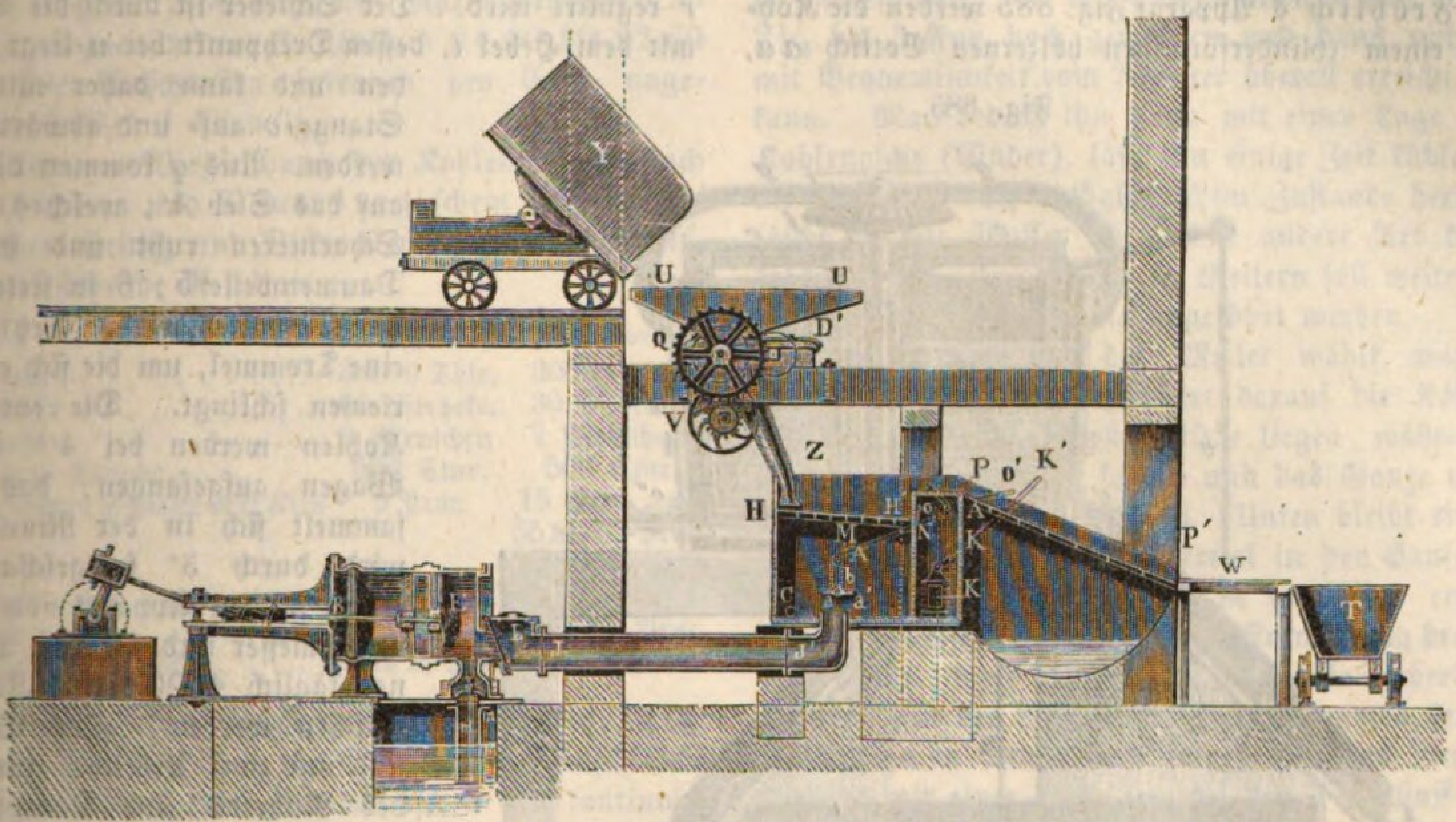
Fig. 883.



geflecht oder eine feine durchlöcherte Metallplatte angebracht, welche die Kohlen zurückhält, während das Wasser durch den Canal EF abläuft. Die Kohlen, welche sich am vorderen Theile von C absetzen, sind selten rein genug, indem durch das Wasser manche schiefrige und kiesige Theile mitgerissen werden, sie werden daher nochmals zurückgeworfen und zum zweiten Male verwaschen. An jedem Ende der Gräben ist ein Arbeiter aufgestellt, welcher je zwei derselben versieht; der eine füllt die rohen Kohlen oben ein und schafft von Zeit zu Zeit den Absatz heraus, während der andere Arbeiter die reinen Kohlen in einen auf einem Schienengleise laufenden Wagen wirft, in dem sie zu den Kohksöfen gebracht werden.

Der Meynier'sche Apparat ist in Fig. 884 gezeichnet. Er besteht aus einer Saug- und Druckpumpe,

Fig. 884.



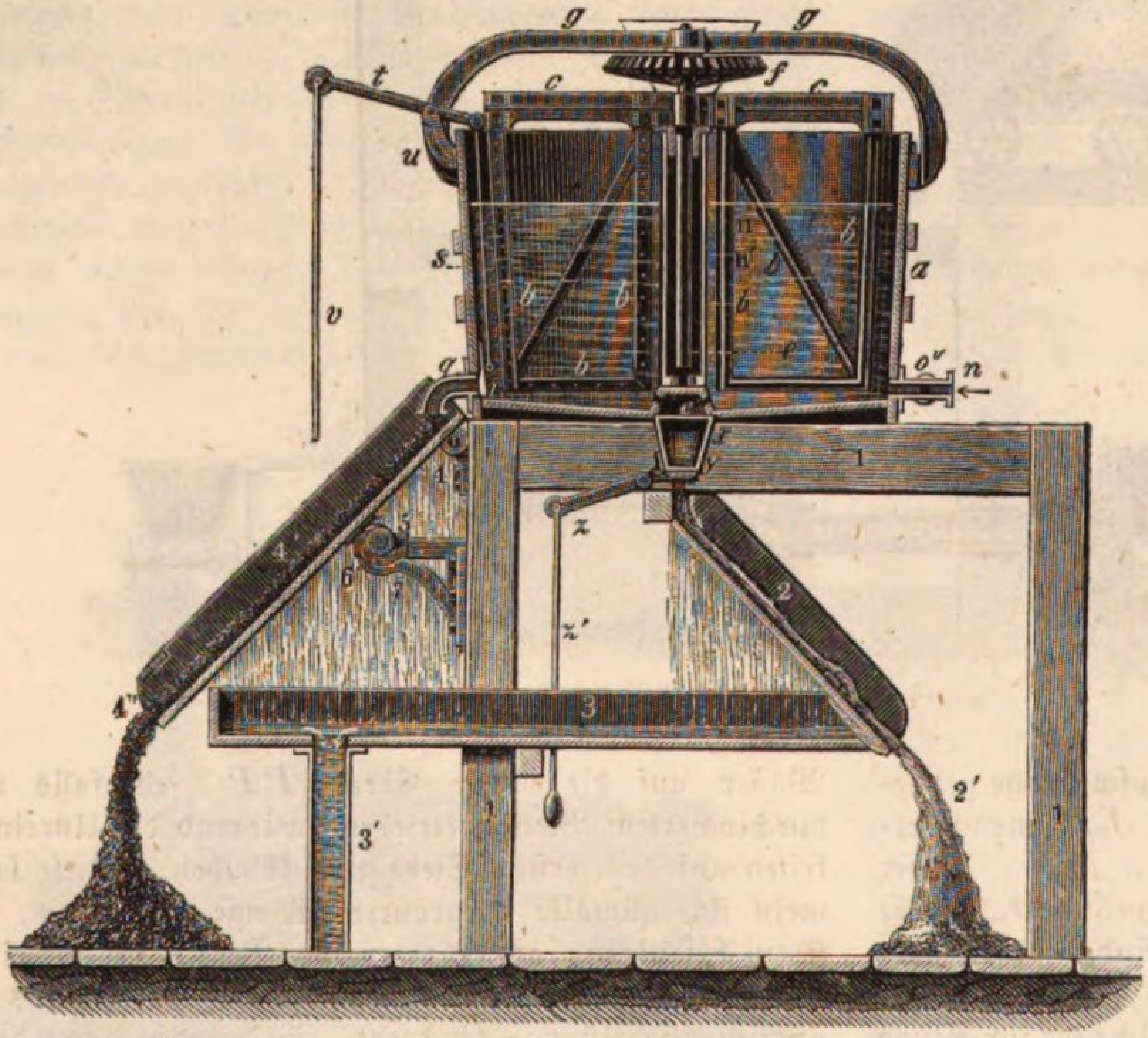
deren Kolbenstange B durch eine Dampfmaschine getrieben wird. Sie leitet durch die Röhre JJ' einen intermittirenden Wasserstrahl in den Kasten MN. Dieser ist durch eine eiserne Scheidewand in zwei ungleich große Räume getheilt. In dem größeren befindet sich die siebförmig durchlöcherte Platte HH' und ist darin in geneigter Lage auf eisernen Stangen, welche ihr zur Stütze dienen, befestigt. Die Kohlen werden auf Schienengleisen zum Apparate geschafft. Die Wagen Y sind so eingerichtet, daß sie leicht umgekippt werden können, und lassen dann ihren Inhalt in den Rumpf UU fallen. In demselben sind zwei Quetschwalzen DD', welche durch zwei Triebwerke, von denen das eine mit QV bezeichnet ist, in entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Diese dienen dazu, um die Kohlen, welche durch das Rätterwerk nicht fein genug zertheilt sind, zu zermalmen und sie dann ohne Unterbrechung und gleichmäßig durch Z auf das Sieb HH' zu bringen. Die Pumpe wird dann in Bewegung gesetzt mit einer solchen Schnelligkeit, daß sie 18 Hübe in der Minute giebt. Mit jedem Hub gelangt ein Wasserstrahl in den Kasten, wird durch aa' gleichmäßig vertheilt und hebt die Kohlen um ungefähr 6 Zoll in die Höhe. Der Kies und Schiefer setzt sich dabei zuerst ab und fällt immer weiter in der Richtung von H'; ein Theil des ersteren geht dabei durch die Sieblöcher, scheidet sich am Boden von M ab und man entfernt ihn von dort von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahnes C. Allmälig wird der Kasten voll, die Kohlen werden dann durch das Wasser auf die schiefe Ebene PP', ebenfalls von durchlöchertem Blech, getrieben, während die Unreinigkeiten auf dem ersten Siebe zurückbleiben. Diese sammeln sich allmälig in größerer Menge darauf an; um sie zu beseitigen, öffnet man das Ventil O auf einen Augenblick, indem man die außerhalb des Kastens befindliche Hebelstange O' dreht. Sie werden dann durch die Oeffnung in den Kasten N fallen. Um dieses zu befördern, richtet man den Wasserstrahl nach H, indem man die Scheibe aa' durch den Hebel A in einem Winkel von 45 Grad dreht, das Wasser ergießt sich dann mit einer ziemlichen Gewalt über das Sieb und spült Alles mit sich fort. Wenn der Kasten N voll geworden ist, öffnet man den Schieber K mittelst der Stange K' und beseitigt so den Abfall, der fast frei von Kohle ist. Auf der Ebene PP' werden die Kohlen vom Wasser getrennt, indem das letztere durch die feinen Löcher des Siebes abfließt, während erstere fast trocken auf der Bühne W ankommen; sie werden dort in die Eisenbahnwagen T geworfen und zu den Kohksöfen gebracht.

Der Wasserverbrauch dieser Maschine ist ziemlich bedeutend, indem sie pro Stunde circa 2000 Cubikfuß erfordert. Man kann aber den größten Theil davon wiedergewinnen, indem man das Wasser, welches von den Kohlen abgelaufen ist, durch ein System von Teichen fließen läßt, in welchen es die suspendirten Theile absetzt; von dort gelangt es in das Reservoir, in welchem die Saugröhre ansteht, und wird immer wieder gebraucht, so daß der eigentliche Verlust an Wasser sich

auf die Menge beschränkt, welche von dem Schlamme und den Kohlen aufgesogen wird; diese ist aber sehr gering, denn ein Apparat, welcher stündlich 90 bis 100 Scheffel Kohlen liefert, bedarf für eine Arbeitszeit von 10 Stunden nur 250 Cubikfuß. Der Schlamm, welcher sich in dem Teiche ablagert, enthält gewöhnlich noch eine mehr oder minder bedeutende Menge Kohle, man kann ihn zu Gute machen, indem man mit Kohlenklein Ziegel daraus formt und diese nach dem Trocknen in Oefen oder unter dem Dampfkessel verbrennt.

In Fröhlich's Apparat Fig. 885 werden die Kohlen in einem cylinderförmigen hölzernen Bottich aa,

Fig. 885.



welcher von eisernen Reifen zusammengehalten wird, gewaschen und von Unreinigkeiten befreit. In dem Behälter ist eine Rührvorrichtung angebracht, sie besteht aus den Armen bb, die durch einen eisernen Ring zusammengehalten werden und an dem eisernen Querstück cc befestigt sind. Dieses ist mit der eisernen Welle e verbunden, welche unten auf der Büchse e' ruht und sich oben in dem eisernen Bügel g bewegt. Sie wird durch das Winkelrad f und ein in dasselbe eingreifendes Winkelgetriebe in Drehung versetzt. Das Wasser wird durch die Röhre n zugeleitet, vertheilt sich von dieser durch die rings um den Bottich gehende Röhre o'' und gelangt aus dieser durch drei an verschiedenen Stellen angebrachte Oeffnungen in den Apparat. Die Kohlen werden von oben durch einen Rumpf eingeworfen, nachdem der Behälter ganz mit Wasser gefüllt ist. Durch den Rührer werden die Kohlen eine gewisse Zeit lang in Suspension erhalten, während der Schiefer und Kies rasch herabfallen, an der geneigten Sohle bis [illegible]punkte und dort durch drei Oeffnungen [illegible] in den unteren Theil x gleiten, wel[illegible]h ein Sieb getrennt ist, um die Kohlen darauf zurückzuhalten. Bei y ist ein Ventil angebracht, welches durch den Hebel z und die Stange z' abwärts beweglich ist und daher beliebig weit geöffnet oder geschlossen werden kann. Beim Oeffnen desselben fallen die in x befindlichen Substanzen auf das Sieb 2, gleiten daran herunter nach 2′, während das Wasser in die Rinne 3 und von da in die Ableitungsröhre 3′ fließt. Die Kohlen fallen an der Seite, weiter vom Mittelpunkte entfernt, herab und fließen dann aus der Röhre q ab, deren Oeffnung durch den Schieber r regulirt wird. Der Schieber ist durch die Stange s mit dem Hebel t, dessen Drehpunkt bei u liegt, verbunden und kann daher mittelst der Stange v auf- und abwärts bewegt werden. Aus q kommen die Kohlen auf das Sieb 4′, welches bei 4 in Scharnieren ruht und durch die Daumenwelle 5, 6 in steter Bewegung erhalten wird. Letztere trägt eine Trommel, um die sich ein Treibriemen schlingt. Die entwässerten Kohlen werden bei 4″ in einem Wagen aufgefangen, das Wasser sammelt sich in der Rinne 3 und wird durch 3′ fortgeschafft. In einem solchen Apparat von 10 Fuß Durchmesser und 10 Fuß Tiefe können täglich 4000 Ctnr. Kohlen gewaschen werden. Zur Bedienung sind nur zwei Arbeiter, zum Treiben des Rührers eine Dampfmaschine von 10 Pferdekraft erforderlich. Die Kosten des ganzen Apparats würden sich auf ungefähr 2500 Thlr. belaufen.

Zu Saarbrücken besteht die Aufbereitung der Steinkohlen in der Zerkleinerung, der Separation und dem Setzen. Die Zerkleinerung erfolgt theils in Walzwerken, theils in Mühlen von der Form der Kaffeemühlen, welche per Minute 10 bis 12, während die $2\frac{1}{2}$ Fuß breiten und 3 Fuß dicken feingerippten Walzen 26 bis 28 Umdrehungen machen. Man zieht die Walzen den Mühlen vor, namentlich wenn Stückkohlen zerkleinert werden sollen. Die Kohlenseparation erfolgt in cylindrischen und conischen Trommeln und das Setzen theils auf gewöhnlichen hydraulischen, theils auf continuirlich wirkenden Maschinen mit seitlichem, $7\frac{1}{2}$ Quadratfuß im Querschnitt haltendem Kolben. Von dem 5 Fuß langen und 3 Fuß breiten geneigten Siebe werden die Kohlen continuirlich ausgetragen, gelangen zum Ablaufen des Wassers auf ein geneigtes Sieb und werden von hier aus durch eine Flügelwalze in eine Schnecke und von dieser in die Förderwagen übergeführt. Die Berge sammeln sich am vorderen Theil des Siebes und werden in Zwischenräumen von $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde durch Oeffnen einer Thür beseitigt oder auch wohl beständig ausgetragen. Nach einer anderen Einrichtung werden die Kohlen durch 4 Einschnitte in den Ecken der 2 Fuß breiten und $2\frac{1}{2}$ Fuß langen Siebe ausgetragen, die Berge dagegen in-

termittirend durch zwei Kegelventile von $5\frac{1}{2}$ Zoll Weite im Boden des Siebes. Statt der Siebe zum Ablaufen des Wassers wird auch wohl eine pro Minute etwa 10 Umdrehungen machende Trommel angewendet. 100 Ctnr. Kohlen ergaben 75,50 bis 90,60 Ctnr. gewaschene Kohlen, 5,00 bis 11,70 Ctnr. Schiefer, 3,10 bis 14,30 Cubikf. Schlamm, 0,70 bis 1,80 Proc. Waschverlust und 9,40 bis 21,60 Proc. Abgang. Es beträgt der Aschengehalt durchschnittlich 5 Proc. oder bei Stückkohlen 4,50 bis 6,80, grobem Setzkorn 3,30 bis 5,20, mittlerem Setzkorn 2,60 bis 5,20, feinem Setzkorn 3,20 bis 5,20, ungewaschenem Kohlenklein 14,60 bis 22,60 Proc. Die Waschkosten betragen pro Ctnr. ungewaschener Kohlen 1 Pfennig.

Versuche zur Vergleichung der Kohlenwäschen nach Rexroth'schem und Neuerburg'schem Systeme auf den Gruben Heinitz und Dudweiler in Saarbrücken ergaben nachstehende Resultate:

	Rexroth.	Neuerburg.
Anlagekosten	33000 Thlr.	30000 Thlr.
Betriebskraft	60 Pferdekr.	30 Pferdekr.
Arbeiterzahl	9 Menschen	7 Menschen
Leistung per Stunde	500 Ctnr.	500 Ctnr.
Ausgewaschener Schiefer oder Kies	9 Proc.	15 Proc., mit 55 bis 62 Proc. Asche.
Aschengehalt der aufbereiteten Kohle	7 bis 10 Proc.	4 b. $4\frac{1}{2}$ Proc.
Aschengehalt des Kohks	12 bis 15 Proc.	7 bis 8 Proc.

In dem mehrfach erwähnten Werke von Geinitz, Fleck und Hartig über die Steinkohlen Deutschlands Bd. II. S. 331 werden Kohlenwäschen mit continuirlichem Wasserzufluß, mit intermittirendem Wasserzufluß ohne Hinwegführung des gewaschenen Kohlenkleins und letztere mit Hinwegführung des gewaschenen Kohlenkleins beschrieben.

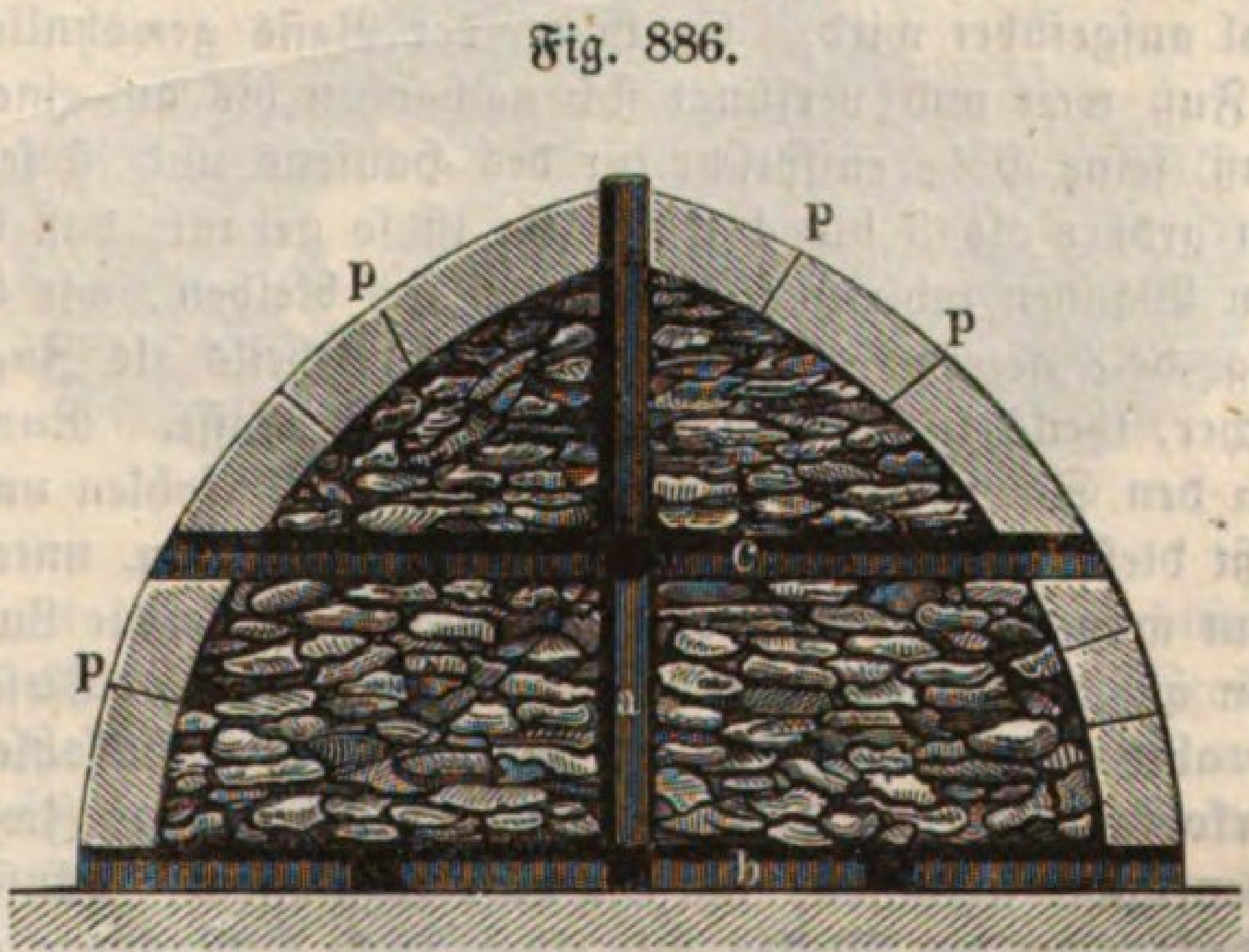
Verkohkungsmethoden*). Die Verkohkung der Steinkohlen geschieht in Meilern, Haufen und Oefen, wobei man entweder die übrigen Producte der trocknen Destillation unbenutzt weggehen läßt oder sie passend zur Nutzung bringt. Wo die Kohksdarstellung Nebensache und die Erzeugung von Leuchtgas Hauptsache ist, wendet man Oefen besonderer Construction an, von denen in dem Artikel Leuchtstoffe weiter die Rede sein soll. Die dabei gewöhnlich aus wasserstoffreichen Backkohlen in rasch erhitzten Retorten erhaltenen Gaskohks sind aufgebläht und mehr oder weniger löcherig, auch reich an Wasserstoff und Sauerstoff, weil sie zur Vermeidung eines zu großen Brennstoffaufwandes bei der Gaserzeugung nicht zu lange erhitzt werden. In Meilern und Oefen verwendet man am besten Backkohlen oder Gemenge davon mit Sinter- und selbst Sandkohlen und erhält dann dichten und kohlenstoffreichen Kohks.

Meilerverkohkung. Diese, ähnlich wie die Holzverkohlung ausgeführt, nur daß es bei der geringeren Entzündlichkeit der Kohks hinsichtlich des Luftzutritts weniger Vorsicht bedarf, ist die unvollkommenste Art der Destillation wegen minderen Ausbringens und der Erforderlichkeit von fetter Grobkohle, welche auch sonst gut verwerthet werden kann. Um werthloses Kohlenklein in Kohks zu verwandeln, zündet man in manchen Gegenden Englands ein Feuer an, wirft auf dieses einige Schaufeln Kohlenklein, breitet dasselbe möglichst gleichförmig aus und wartet, bis die Flammen anfangen, diese Schicht zu durchdringen; darauf wird eine neue Schicht Kohlen über die Masse ausgebreitet und so fortgefahren, bis der Haufen etwa 4 Fuß stark und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß hoch geworden und dann nicht mehr mit Bequemlichkeit vom Arbeiter überall erreicht werden kann. Man bedeckt ihn dann mit einer Lage feuchter Kohlenasche (Cinder), läßt ihn einige Zeit kühlen, zieht die Kohks in noch rothglühendem Zustande hervor und löscht sie mit Wasser ab. Eine andere Art der Verkohkung von Kohlenklein in Meilern soll weiter unten bei der Haufenverkohkung angeführt werden.

Zur Construction der Meiler wählt man einen ebenen Platz aus und schichtet darauf die Kohlen so, daß unten fast nur große Stücke liegen, während nach oben zu immer kleinere folgen und das Ganze mit einer Lage feiner Kohlen bedeckt ist. Unten bleibt eine Gasse frei, um glühendes Brennmaterial in den Haufen bringen zu können. Dieser wird in der Mitte entzündet, es findet zuerst Destillation unter Entwicklung brennbarer Gase Statt, diese verbrennen so wie sie außerhalb des Haufens mit der Luft in Berührung kommen, setzen dort die Kohlen in Brand und umgeben so das Innere des Meilers mit einer Hülle, welche den Sauerstoff der Luft nicht durchdringen läßt. Die Verkohlung geht ohne irgend welche Beihülfe von Statten, sie ist beendigt, wenn man kein Entweichen von schwarzem Rauch mehr bemerkt, sondern wenn die Gase mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme verbrennen. Der Haufen wird dann bedeckt und bleibt ruhig stehen, bis die Kohks gezogen werden können. Ein Meiler von 12 bis 16 Fuß Durchmesser und 3 Fuß Höhe erfordert durchschnittlich 2 bis 3 Tage bis zur Beendigung der Verkohkung.

Ein zweckmäßigeres Verfahren besteht darin, daß man auf einer ebenen 9 bis 12 Fuß im Durchmesser haltenden Stelle den Meiler 6 bis 8 Fuß hoch aus größeren Kohlenstücken aufführt und dabei einen 9 Zoll weiten Quandelschacht *a* (Fig. 886 u. 887) und Züge *b* und *c* offen läßt. Die Zwischenräume der Kuppel werden

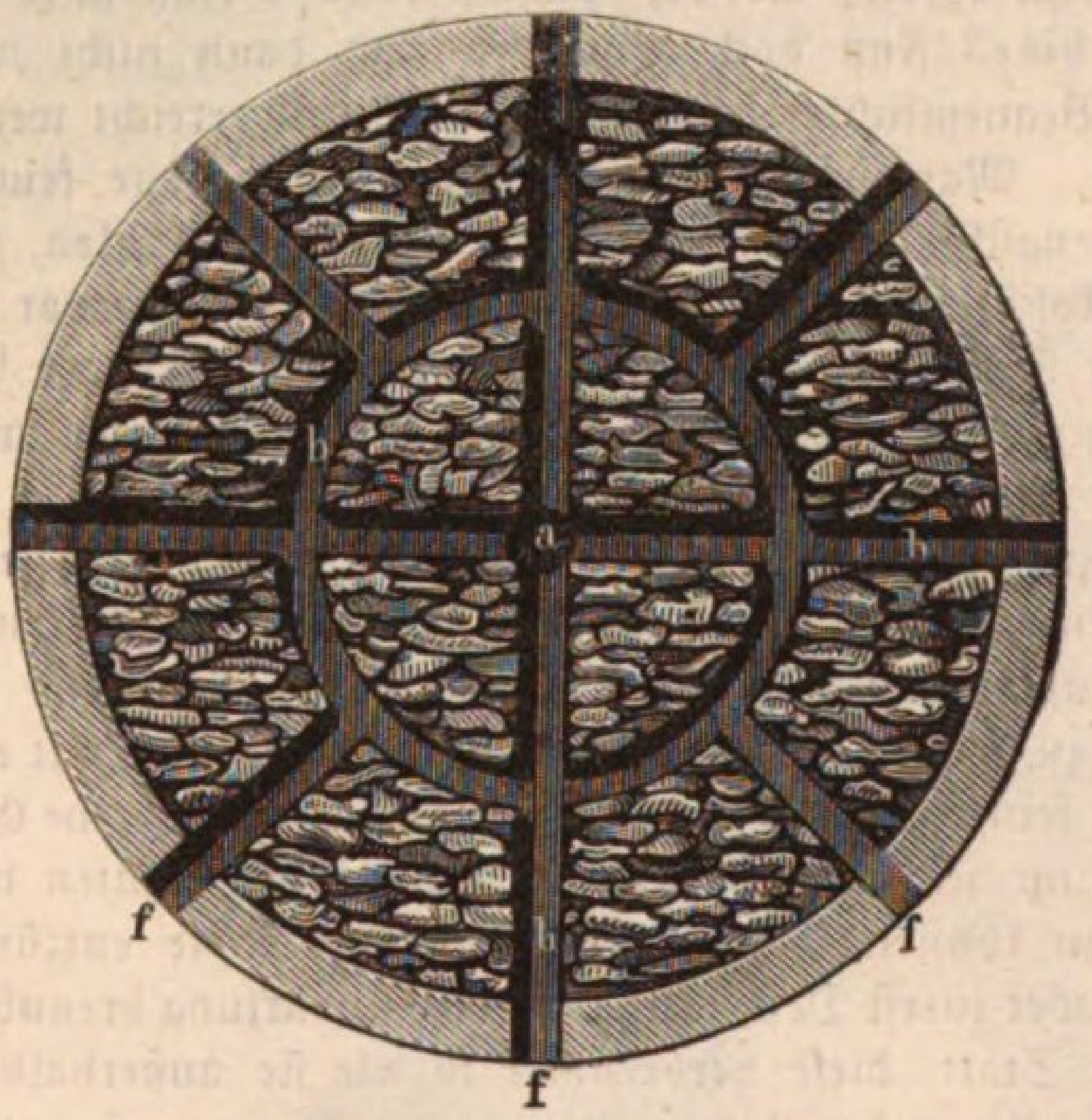
Fig. 886.



*) Bluhme, Belgische Verkohkungsöfen in Dingler's Journ. 177, 419; Herold, Engl. Kohksfabrik. in Dingler's Journ. 177, 430; Barre, in Belgien u. Preußen übliche Kohksöfen in Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1864, S. 48; Jicinsky, Fortschritte im Kohksofenbetriebe in Rittinger's Erfahrungen 1863, S. 25.

mit kleinen Kohlenstücken ausgefüllt. Nachdem der untere Theil des Meilers zwischen *b* und *c* mit Erde 1 Fuß stark belegt, zündet man in *a* und *b* Hobelspäne an und läßt die der Windrichtung entgegengesetzten Zuglöcher *f* offen, wobei die Verkohkung allmälig nach dem festen Kern zu fortschreitet. Sobald dies geschehen, bedeckt man den oberen Theil des Meilers gleichfalls mit Erde und legt in den Canälen *c* Feuer an. Durch

Fig. 887.



Einstoßen von Löchern *p* in die Decke regulirt man das Feuer. Nach etwa 5 Tagen vom Beginn der Verkohkung an schließt man *a*, *b* und *c* mit Backsteinen von außen, regulirt das Feuer nur durch die Oeffnungen *p*, entfernt nach 8 bis 10 Tagen, wenn der Meiler gaar, an der dem Winde entgegensetzten Seite die Decke, wirft die Kohks mit eisernen Haken auseinander und begießt sie mit Wasser. Ein solcher 100 bis 150 Ctnr. Steinkohlen fassender Meiler liefert höchstens 25 bis 30 Proc. Grobkohks und fast 65 Proc. Kohks im Ganzen. Sehr fette Kohlengattungen wendet man weniger an. Nur bei hohen Kohkspreisen und fehlenden Kohksöfen läßt sich eine solche Methode mit Vortheil anwenden.

Eine Modification dieses Verfahrens wurde von Wilkinson eingeführt und hat sich in der Praxis gut bewährt. Sie besteht darin, daß in der Mitte des Verkohkungsraumes ein Schornstein von feuerfestem Material aufgeführt wird. Er ist an der Basis gewöhnlich 3 Fuß weit und verjüngt sich nach oben bis auf einen Fuß, seine Höhe entspricht der des Haufens und ist selten größer als 3 bis 4 Fuß. Er ist so gebaut, daß in den Wänden zahlreiche Oeffnungen frei bleiben, wie in Fig. 888 gezeichnet ist. Diese dienen theils als Zuglöcher, theils zum Entzünden der ganzen Masse. Rund um den Schornstein bringt man grobe Stückkohlen und läßt diese nach außen hin immer kleiner werden, unten baut man aus groben Kohlen einen Canal, um die Luft von außen zum Schornstein leiten zu können. Dieser ist aber nicht erforderlich, wenn man nur Stückkohlen verkohken will, da diese eine hinreichende Menge Zwischenräume freilassen, um die Luft zuzulassen. Häufig bedeckt man den Meiler mit einer Decke. Nachdem er zugerichtet ist, füllt man den Schornstein mit Reisig, welcher unten angezündet wird, oder man bringt eine Partie glühender Kohlen hinein. Die Hitze dringt durch

Fig. 888.



die Oeffnungen, entzündet die Kohlen und leitet den Proceß ein. Bei stark backenden Kohlen stößt man von Zeit zu Zeit mit einer eisernen Stange eine Oeffnung in die Decke und durch die Kohlen, um den durch das Zusammenballen unterbrochenen Luftzutritt wieder herzustellen. Manche entzünden den Haufen von außen, indem sie in einem Canale die Kohlen in Brand setzen, dieses ist aber keinenfalls vortheilhaft, weil dann die ganze Menge der Luft, ehe sie zu dem Innern gelangt, die glühenden Kohlen passiren und einen großen Theil davon verzehren muß, während die Destillationsproducte unverbrannt zum Schornstein hinaus entweichen. Nachdem der schwarze Rauch verschwunden ist und die blaue Flamme nachläßt, verschließt man die obere Oeffnung des Schornsteins mit einer eisernen Platte, wirft die Decke auf oder bessert schadhaft gewordene Stellen derselben aus und läßt die Kohks abkühlen.

Ein wichtiger Unterschied macht sich bei der Verkohlung des Holzes und der der Steinkohlen bemerkbar. Bei ersterem vermeidet man die Anwendung des Wassers so viel wie möglich, der Köhler sucht eine trockne Stelle zur Errichtung seines Meilers, weil die Wasserdämpfe durch Zersetzung einen Verlust an Kohlenstoff herbeiführen. Denselben Verlust hat man bei den Kohks und dennoch wählt man möglichst feuchten Boden für den Kohlenhaufen und löscht die noch glühenden Kohks mit Wasser ab, weil durch die Wasserdämpfe der Rest des Schwefels, welcher sich nicht verflüchtigt hatte, entfernt wird, und dieses ist wichtig genug, um den Verlust an Kohlenstoff zu compensiren. Enthalten die Kohlen Arsenikkies, so wird dieser ebenfalls verflüchtigt, der Schwefel verwandelt sich in schweflige, das Arsenik in arsenige Säure, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

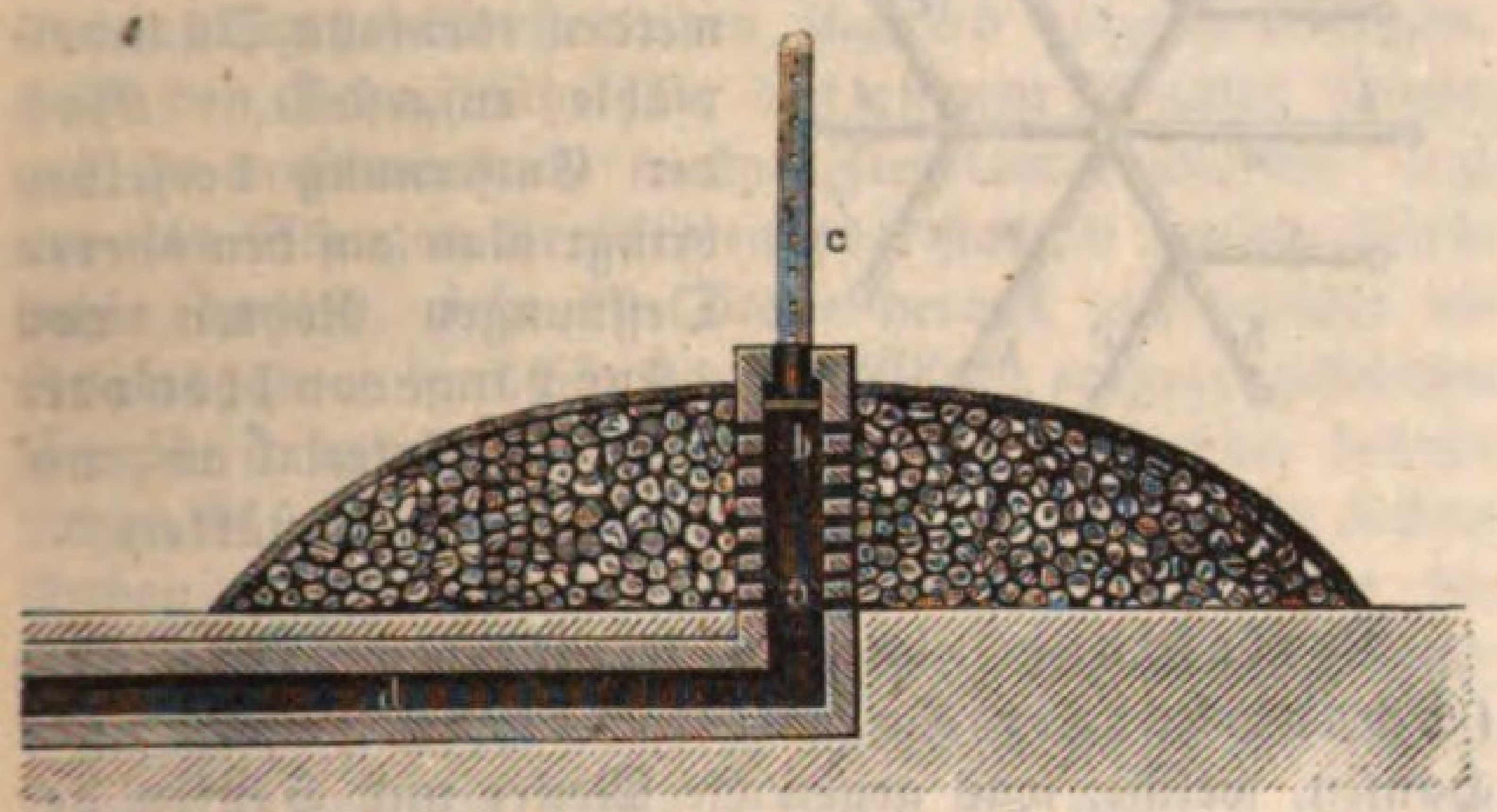
$$2HO + C + S = SO_2 + CH_2.$$

Um bei der Meilerverkohlung die flüchtigen Destillationsproducte aufzufangen, wendet man in Dudley nachstehendes Verfahren an: In der innerhalb des Meilers in gewöhnlicher Weise erbauten Esse *a* (Fig. 889) läßt sich ein Kolben *b* mittelst der gelochten Stange *c* in jede beliebige Stellung bringen. Beim Niedergehen des Feuers läßt man ihn allmälig sinken und benimmt dem ausgekohkten Theile dadurch jeden Zug. Die flüchtigen Destillationsproducte gehen durch den Canal *d* in die Condensationsräume, in welchen Theer und flüchtige Oele gewonnen werden. Eine

etwas andere Verdichtungsvorrichtung ist von Blackwell (Dingler's Journ. 160, 301) angegeben.

Haufenverkohkung. Die Erhitzung der Kohlen in den runden Meilern ist selten ganz gleichmäßig, an einigen Stellen wird eine große Quantität nutzlos ver-

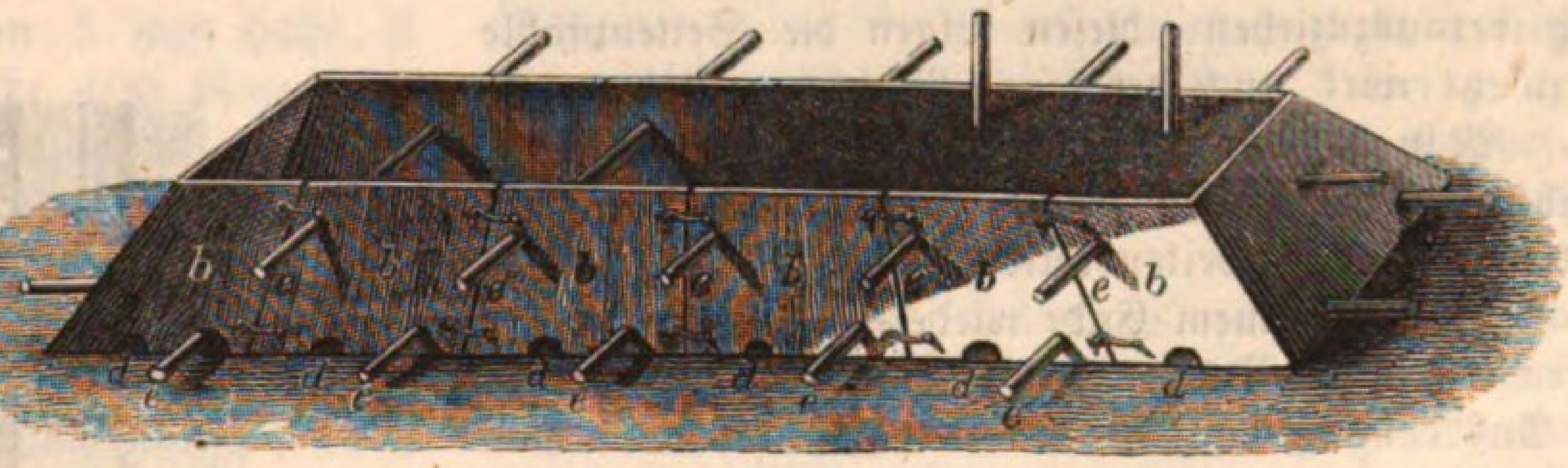
Fig. 889.



zehrt, während andere nicht hinreichend verkohlt werden. Gleichförmiger gelingt dieses in langen, schmalen Haufen. Diese werden ganz ähnlich wie die Holzhaufen construirt; auf einer ebenen Stelle des Bodens wird ein Raum dazu abgesteckt und in der Mitte desselben ein Faden ausgespannt, der in der Längenrichtung des zu erbauenden Meilers fortläuft. Längs desselben werden Kohlenblöcke in 3 bis 4 Zoll Entfernung von dem Faden aufgestellt und diese mit anderen bedeckt, so daß ein von einem Ende bis zum anderen laufender Canal gebildet wird. In diesem befestigt man in Abständen von 6 bis 8 Fuß Quandelpfähle, die hoch genug sind, um bis zur Decke zu reichen. Darauf füllt man allmälig mit kleineren Kohlen bis zur Höhe von 3 bis 4 Fuß und einer Breite von 6 Fuß an und läßt dabei seitwärts ebenfalls einige Luftzüge, welche in den Hauptcanal münden, frei. Die Länge solcher Haufen richtet sich nach dem Betriebe, sie erreicht indessen gewöhnlich 50 bis 60 Fuß, in einzelnen Gegenden sogar 120 bis 150 Fuß. Nachdem Alles so vorgerichtet und der Haufen mit einer Decke von Cinders umgeben ist, zieht man die Quandelpfähle heraus und zündet das Feuer gleichzeitig an mehreren Stellen an, indem man brennende Kohlen in den Hauptcanal und die Seitenöffnungen bringt. Die senkrechten Oeffnungen dienen als Schornsteine und befördern im Anfange die Verbrennung. Sollte das Feuer zu heftig werden, so sperrt man einzelne Züge durch Aufwerfen von Cinders u. dgl. ab und stößt an anderen Stellen mit einer eisernen Stange neue Oeffnungen ein. Dasselbe muß namentlich bei stark backenden Kohlen häufig geschehen, da diese beim Erhitzen anschwellen und so leicht die Zuglöcher verstopfen, wodurch der Verkohlungsproceß unterbrochen werden würde. Das Feuer verbreitet sich dann allmälig durch den ganzen Haufen. Aus den Schornsteinen entweicht zuerst Wasserdampf, dann schlägt eine dunkelgelbe mit starkem schwarzen Rauch verbrennende Flamme heraus, die später allmälig nachläßt, dann eine bläuliche Farbe annimmt und wenig leuchtet. Dieses ist das Zeichen der nahezu beendigten Destillation. Die Zuglöcher an der Basis werden darauf abgesperrt, die Decke überall, wo sie schadhaft geworden ist, ausgebessert, zuletzt werden auch die oberen Löcher zugeworfen und der Meiler sich selbst überlassen, bis er hinreichend abgekühlt ist. Sehr häufig umgiebt man die Haufen in geringer Entfernung und da wo es zulässig ist mit einem Wassergraben, theils um stets Wasser zum Ablöschen der Kohks zur Hand zu haben, theils aber auch um die Sohle des Meilers feucht zu erhalten, damit Wasserdämpfe in die glühende Masse gelangen können, um das Abschwefeln zu vervollständigen.

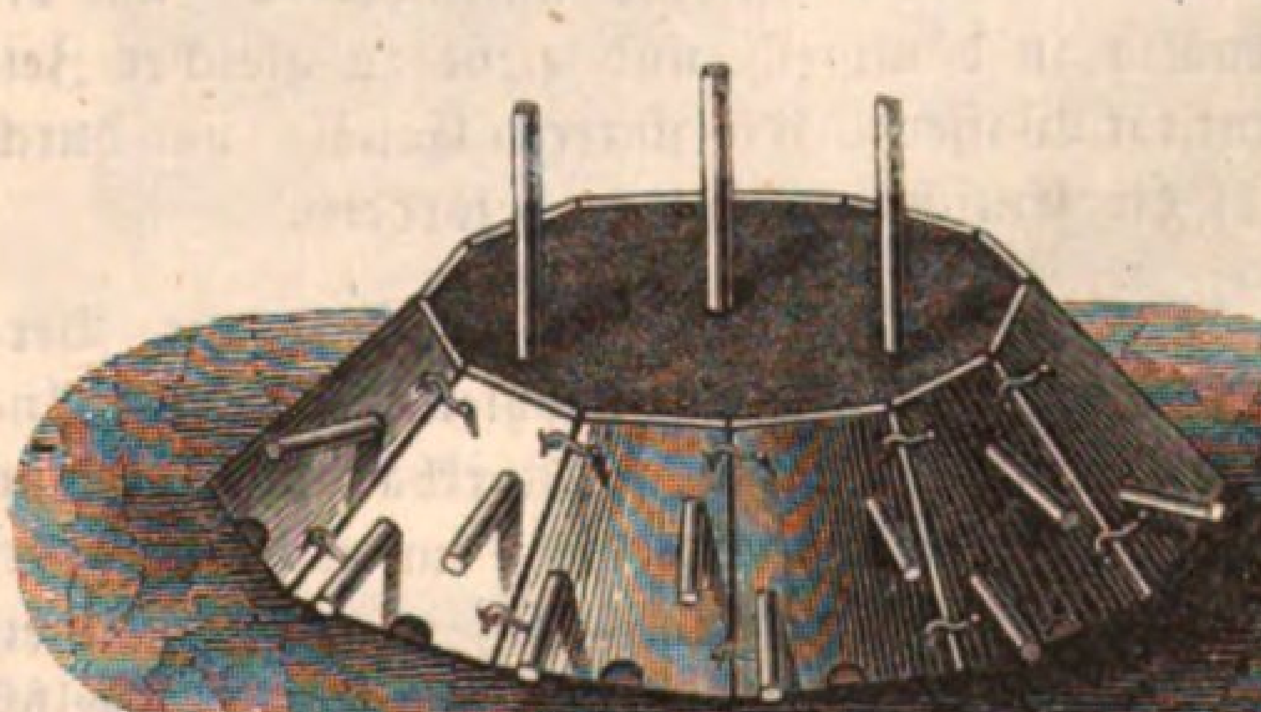
Die zur Construction dieser Meiler und Haufen erforderlichen großen Kohlenstücke sind in den meisten Fällen leicht und zu hohem Preise zu verkaufen, während das in großen Mengen abfallende Kohlenklein schwer zu verwerthen ist. Man hat daher sein Augenmerk darauf gerichtet, dieses vorzugsweise zur Kohksfabrikation zu verwenden. Die Verkohlung desselben kann entweder in langen Haufen oder runden Meilern geschehen; das einzige Hülfsmittel, welches man anwendet, besteht darin, daß man dem Haufen während der Construction eine temporäre Einfassung von Brettern giebt, die vor dem Entzünden fortgeschafft werden.

Fig. 890.



Solche Haufen und Meiler sind in Fig. 890 u. 891 dargestellt. Man beginnt die Construction damit, daß man auf einem ebenen, gleichmäßig festen Boden ein

Fig. 891.



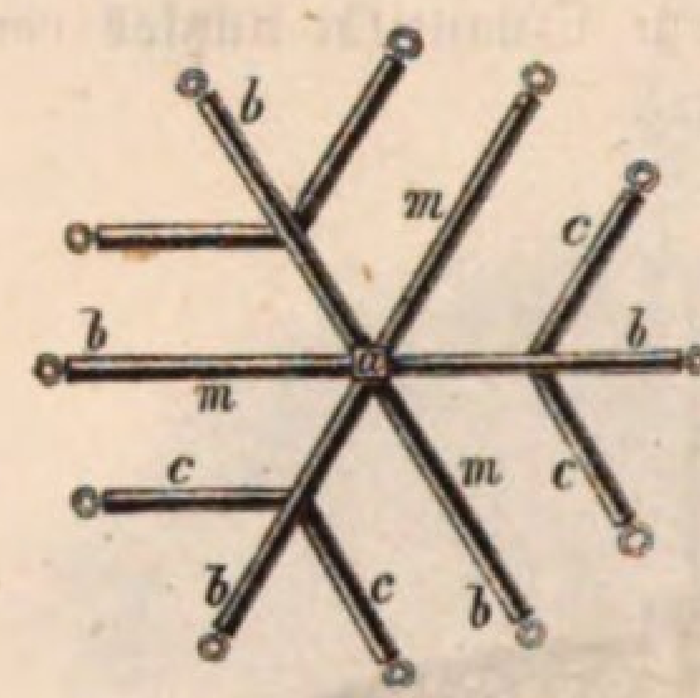
Brett, welches das vordere Ende des Haufens bildet, in einem 45 Grad gegen den Boden geneigten Winkel aufstellt. Rechtwinklig gegen dasselbe, aber ebenso wie dieses gegen den Boden geneigt, kommen an beiden Seiten die Bretter *b*, welche an dem vorderen Brette und unter sich mit eisernen Klammern verbunden sind.

Nachdem so viel Seitenbretter eingefügt sind, daß die Länge ungefähr 12 Fuß beträgt, setzt man quer gegen diese ein anderes Brett vor. Die Bretter haben sämmtlich Löcher von 4 Zoll Weite, in drei Reihen über einander, die so angebracht sind, daß zwei sich einander gegenüberliegende Oeffnungen genau correspondiren. Zuerst schiebt man durch die Löcher in den Querbrettern hölzerne Pfähle, die lang genug sind, um von einem Ende zum anderen zu reichen, dann werden ähnliche aber kürzere Pfähle durch die Oeffnungen *e* gebracht, welche sämmtlich die langen Pfähle berühren. Der untere Raum bis unter die Pfähle wird dann mit Kohlenklein gefüllt und dieses möglichst fest gestampft. An den Punkten, an welchen die Pfähle sich kreuzen, werden senkrechtstehende Quandel befestigt, indem man sie auf den längsten Pfahl stellt und ihre Basis mit Kohlen umschüttet. Man fährt dann fort zu füllen, bis man an die zweite Reihe der Löcher gekommen ist. Diese werden ebenfalls mit Pfählen versehen, die hier aber zugleich etwas aufwärts und seitwärts steigend gerichtet werden, um mit den Quandeln zusammenzustoßen. Man füllt immer weiter mit frischem Kohlenklein, schlägt dieses mit Stampfern und Schaufeln möglichst fest, bis man zur dritten Reihe der Oeffnungen kommt, welche wieder senkrecht über den untersten liegen. Hier bekommen die Pfähle eine horizontale Lage. Nachdem auch diese mit Kohlen umgeben sind und der ganze Kasten bis oben gefüllt ist, fängt man damit an, die gerade stehenden Quandel vorsichtig herauszuziehen, diesen folgen die Seitenpfähle und zuletzt wird auch der lange Pfahl am Boden entfernt. Man hat dann einen fast massiven Kohlenblock, der aber von zahlreichen Kreuz- und Querzügen durchschnitten ist. Die Seitenbretter werden ebenfalls fortgeschafft und an einem Ende wieder angesetzt, um den Haufen in dieser Richtung zu verlängern, der häufig eine Ausdehnung von 50 bis 60 Fuß erhält. Das Feuer wird entzündet, indem man in die verticalen Züge und in den langen Canal glühende Kohlen bringt, welche bald den ganzen Haufen in Brand setzen. Die Verkohlung wird ganz auf die gewöhnliche Weise geleitet. Wenn die Kohks sich der Gaare nähern, fängt man an eine Decke von Cinders aufzuwerfen, um die Gluth allmälig zu dämpfen, und gießt zu gleicher Zeit eine Quantität Wasser in die unteren Canäle, um durch den Dampf die Entschwefelung zu befördern.

Diese Methode eignet sich vortrefflich zur Verwerthung von mäßig backendem Kohlenklein. Bei Anwendung von Sandkohlen und von starkbackenden Kohlen würden die Züge verstopft werden, im ersteren Falle, weil die Kohks nicht zusammenhaften, im zweiten, weil die Kohlen in der Hitze zu sehr anschwellen. Selbst bei nur mäßig backenden Kohlen muß man häufig die Züge durch Einbringen einer eisernen Stange frei machen.

Die Construction der **runden Meiler** geschieht ganz so wie die der langen Haufen und wird aus den Figuren 891 u. 892 ohne weitere Erklärung verständlich sein. Fig. 891 zeigt die Zusammenstellung der Bretter, die einen Kreis beschreiben, dessen Durchmesser unten 10 Fuß hat, der Meiler verjüngt sich conisch bis oben auf 7 Fuß und hat eine Höhe von $3\frac{1}{2}$ bis 4 Fuß. Fig. 892 zeigt das Arrangement der Pfähle; bei *a* wird zuerst ein großer Quandel errichtet, an dem die übrigen zusammenstoßen, bei *mmm* werden ebenfalls Quandelpfähle aufgestellt. Nach der Entfernung derselben bringt man auf den oberen Oeffnungen Röhren von 1 Fuß Länge von Thon oder anderem Material an, um den Zug zu verstärken.

Fig. 892.



Verkohkung in geschlossenen Meilern (Schaumburger Kohksöfen). Dieselben gleichen Haufen, welche, was gegen die Meiler und Haufen der nächste Fortschritt der Verkohkung gewesen, statt der Erdhüllen eine fixe gemauerte Umhüllung erhalten haben, wodurch zwar bessere Resultate erzielt sind, die aber den in stabilen Oefen zu erreichenden doch nachstehen. Man wird solche geschlossene Meiler vielleicht nur da anwenden, wo man schnell Kohks erzeugen muß oder das Verhalten einer Kohle durch Versuche im Großen studiren will.

Die Figuren 893 u. 894 erläutern die Einrichtung dieser Oefen. *a* Mauern, etwa 5 Fuß hoch, 2 bis 3

Fig. 893.

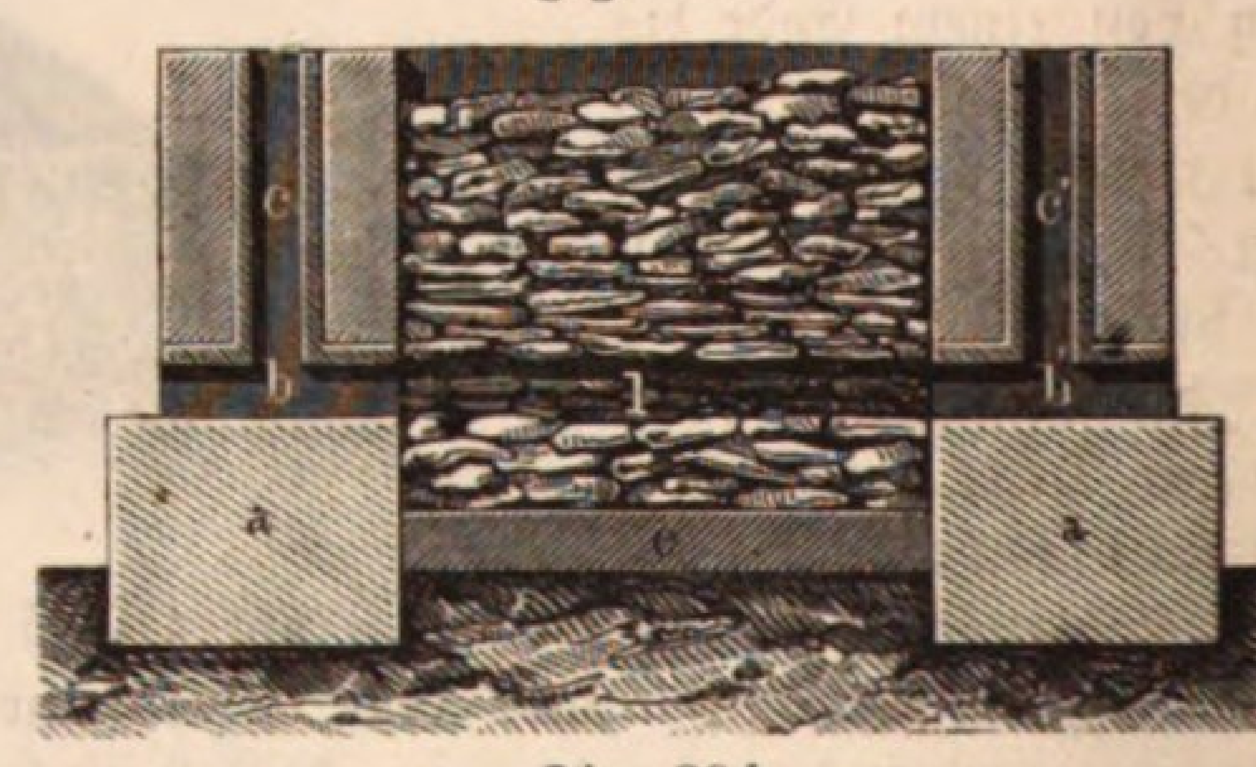
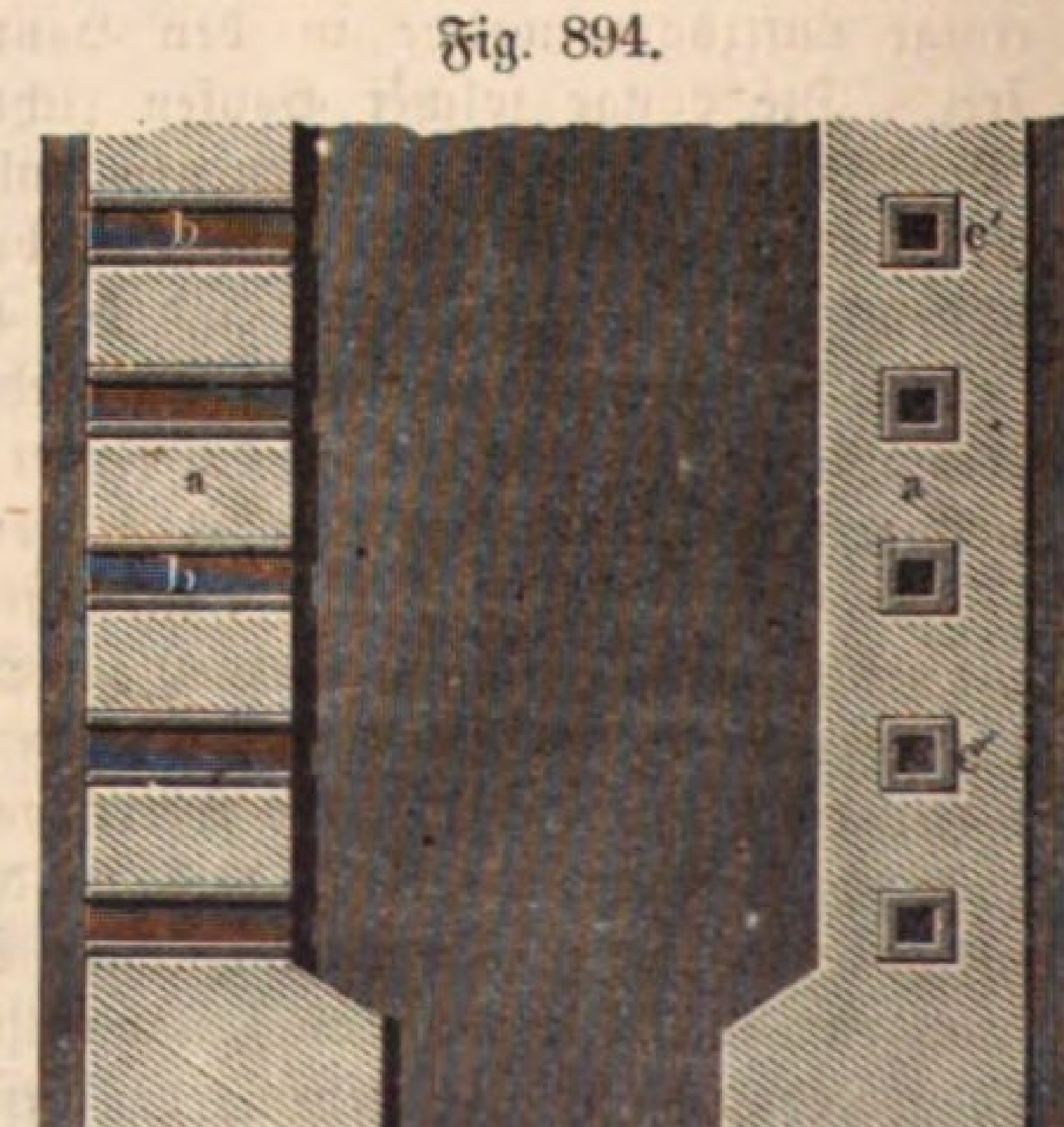


Fig. 894.



Fuß stark und 30 bis 36 Fuß lang. *b* und *b'* Quercanäle von 6 Zoll Quadrat, mit den verticalen Canälen *cc'* in Verbindung, welche 18 bis 24 Zoll weit aus einander stehen. Höhe der Canäle *b* 12 bis 18 Zoll

über der Sohle an der vorderen offenen Seite. *e* Sohle aus Ziegelpflaster oder Lehm. Je nach Beschaffenheit der Kohle wechselt die Höhe und Breite des Ofens, sowie die Entfernung der Zuglöcher. Die Länge des Ofens hat keinen Einfluß auf die Verkohkung, wohl aber wirkt die Höhe auf die Entstehung dichterer oder poröserer Kohks hin. Behuf der Füllung steckt man durch die gegenüberstehenden Züge *b b'* hölzerne Stangen, füllt den Ofen, führt an den offenen schmalen Seiten gut zu verschmierende trockne Ziegelmauerung auf, legt um die Stangen Grobkohlen oder stampft feuchte Kleinkohle darum, zieht die Stäbe heraus und zündet die Kohlen an, indem man die dem Winde entgegengekehrten Canäle *b* und auch *c'* schließt, in die gegenüber befindlichen *b'* aber von der Ofenmitte aus gegen die beiden Enden fortschreitend brennende Späne legt, bis die Kohlen ins Glühen gekommen sind. Da die Luft durch *b'* einzieht und bei *c* erhitzt auszieht, so geräth die im Canal *l* liegende Kohle alsbald ins Glühen und die Verkohlung verbreitet sich allmälig radial nach allen Seiten. Bei sich ändernder Windrichtung oder eingetretenen Unregelmäßigkeiten schließt man die offnen und öffnet die geschlossen gewesenen horizontalen und verticalen Canäle. Nach 3 bis 4 Tagen werden alle Zugöffnungen geschlossen und nach 7 bis 8 Tagen ist der Meiler gaar. Am fünften oder sechsten Tage wird der Haufen 1 Fuß hoch mit Kohkslösche bedeckt. Unter Ablöschen mit Wasser werden die Kohks durch die schmalen Seiten rasch ausgezogen und mittelst einer Kohksgabel sortirt. Ein Ofen von 5 Fuß Höhe, 5 Fuß Breite und 33 Fuß Länge faßt 400 Ctnr. und giebt neben 12 bis 15 Proc. Kleinkohks bis 45 Proc. Grobkohks. 1 Ctnr. Kohks kam auf österreichischen Werken auf 5,3 Xr., bei gewöhnlicher Meilerverkohkung auf 7,1 Xr. (Dingler's Journ. 99, 428). Aehnliche Oefen hat man in Schlesien (Dingler's Journ. 121, 97) und England (Percy-Knapp, Metallurgie I. 176) angewendet.

Verkohkung in geschlossenen Oefen. Der zunehmende Bedarf an guten Kohks bei erforderlicher Verwendbarkeit von Kleinkohle und zur Erzielung eines höheren Ausbringens führte zu geschlossenen Oefen, welche die beim Verkohken entstehenden Gase entweder unbenutzt in die Luft entlassen (Kohksbacköfen) oder bei denen dieselben entweder zur Heizung eines Dampfkessels oder der Verkohkungsöfen selbst dienen. Zuweilen werden die Destillationsproducte durch Abkühlung von Theer und Wasser befreit und die gereinigten Gase in Verkohkungsöfen zurückgeführt (Knab's Methode).

In England werden die ersteren ausschließlich angewendet, die letzteren finden sich namentlich in Belgien, in Deutschland wendet man alle anderen an. Welche dieser Oefen am praktischsten sind, ist schwer zu entscheiden, jeder derselben hat seine Vortheile, aber gewiß auch seine Schattenseiten. Die belgischen Oefen sollen eine bedeutendere Ausbeute von Kohks liefern wie andere, ihre erste Anlage ist aber schwierig und kostspielig und durch die complicirte Construction sind Reparaturen nur mit großer Mühe auszuführen.

Bei der Verkohkung in Oefen wendet man sehr selten Grobkohlen, meist Feinkohlen oder auch häufig Kohlenklein an. Bei nicht sehr stark backenden Kohlen hat man namentlich darauf zu sehen, daß die einzelnen Stücke so gleichmäßig groß wie möglich seien, da sie sich nur in diesem Falle zu einer guten Kohle vereinigen. Als gemeinen Grundsatz sollte man aufstellen, die Kohlen, sobald sie aus der Grube kommen, zu verkohlen und sie nie lange, selbst nicht einige Tage liegen zu lassen, weil manche Sorten dadurch viel von ihrer Backfähigkeit verlieren. Dieses trifft zwar nicht bei allen Kohlen zu, namentlich die englischen scheinen eine Ausnahme davon zu machen. Die Regulirung des Feuers muß sich nach der Beschaffenheit der Kohlen richten. Bei stark backenden Kohlen sorgt man durch geringen Luftzutritt dafür, daß sie nur langsam in Hitze gerathen, weil sich sonst leicht eine Masse von Kohks bildet, die noch unzersetzte Kohle umhüllt und deren Verkohlung hindert, erst gegen Ende des Processes giebt man scharfes Feuer, um den Rest der flüchtigen Bestandtheile zu entfernen. Bei sinternden Kohlen findet das Entgegengesetzte Statt, man giebt anfangs scharfes Feuer und schwächt dieses allmälig gegen Ende des Processes.

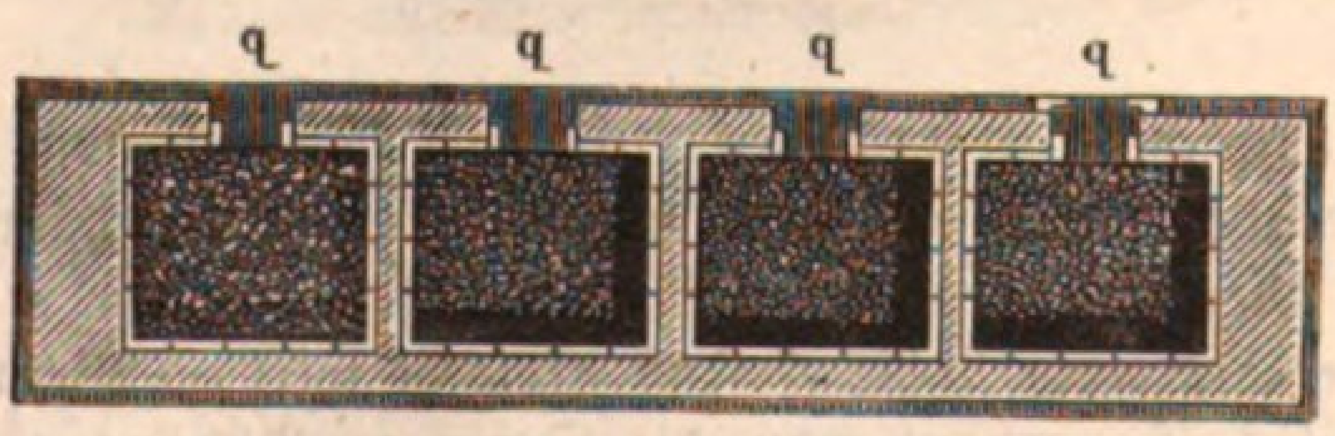
a) Geschlossene Oefen ohne Benutzung der Gase (Kohksbacköfen). Diese Oefen, gewöhnlich mit elliptischem, seltener eckigem und kreisförmigem Heerd, sind billig herzustellen und liefern unter Umständen einen guten Kohks bei gutem Ausbringen. Durch Nichtbenutzung der Verkohkungsgase hat man bedeutende Wärmeverluste. Die innere Form ist die eines Backofens mit ebener Sohle und niedriger Kuppel, seitlicher Thür und Gasabzugcanal nach oben. Fettere und stark backende Kohlen erfordern eine höhere Kuppel und größere Gasabzugscanäle, als magere; durch höheren oder niedrigeren Einsatz erhält man dichtere oder porösere Kohks. Die Gase sind der Umgebung sehr schädlich.

Im Nachstehenden sollen einige dieser Constructionen beschrieben werden. Die in England gebräuchlichsten Oefen (Fig. 895, 896) haben eine viereckige Sohle,

Fig. 895.



Fig. 896.



sind 12 Fuß breit und 10 Fuß tief und die Höhe variirt von 3 bis 10 Fuß. Die Ansichten über die Dimensionen der Oefen sind sehr verschieden, der Eine hält kleine, der Andere große Oefen für vortheilhaft; man kann wohl annehmen, daß ihr cubischer Inhalt zwischen den

Extremen von 500 und 1200 Fuß liegt. Die inneren Wände werden aus feuerfesten Steinen, die äußeren aus guten Ziegeln erbaut. Die Mauern zwischen den einzelnen Oefen und die Vorder- und Hinterwände sind 2 Fuß stark, die Seitenwände werden stärker genommen und häufig mit Pfeilern versehen, um dem Druck der Gewölbe hinreichenden Widerstand zu leisten. Die Oefen werden oben durch einfache gerade Gewölbe geschlossen und in diesen ist eine Oeffnung *a* angebracht, durch welche die Gase und Verbrennungsproducte entweichen. Der Luftzutritt findet durch die Thüren *bb* Statt. Diese bestehen entweder aus einer gußeisernen Platte, welche an mehreren Stellen durchbohrt ist und sich in eisernen Scharnieren bewegt, oder aus einem eisernen, mit durchlöcherten Steinen ausgelegten Kasten. Dieser hängt an der Kette *d* und wird durch den Hebel *e* und einen daran befestigten Stein im Gleichgewicht gehalten, er bewegt sich in dem eisernen Rahmen *c*. Die Kohlen werden theils durch die Thüren, theils durch die obere Oeffnung in den zuvor angeheizten Ofen gebracht und gerathen rasch in Brand. Der Zug wird durch die obere Oeffnung regulirt, die man mittelst eines eisernen Deckels beliebig weit öffnen oder schließen kann. Zwölf Stunden nach beendigter Destillation öffnet man die Thüren und den Deckel und zieht die noch fast glühenden Kohks mit eisernen Werkzeugen heraus, nachdem man die zu einem Klumpen zusammengeballte Masse in transportfähige Stücke zertheilt hat. Diese fallen in eiserne Karren und werden darin an einen besonderen Raum gebracht, wo sie mit Wasser völlig abgelöscht und dann zum Gebrauch aufgestapelt werden. Der Ofen wird gleich nach dem Entleeren wieder gefüllt und besitzt dann noch Wärme genug, um die Destillation ohne weiteres Anfeuern wieder einleiten zu können. Die Kohks fallen um so besser und dichter aus, je gleichmäßiger der ganze Ofen erhitzt ist. Im Anfange werden sie daher nie so gut, als wenn in einem Ofen schon zwei oder drei Beschickungen verkohkt sind.

In Fig. 897 ist ein Ofen dargestellt, wie man sie

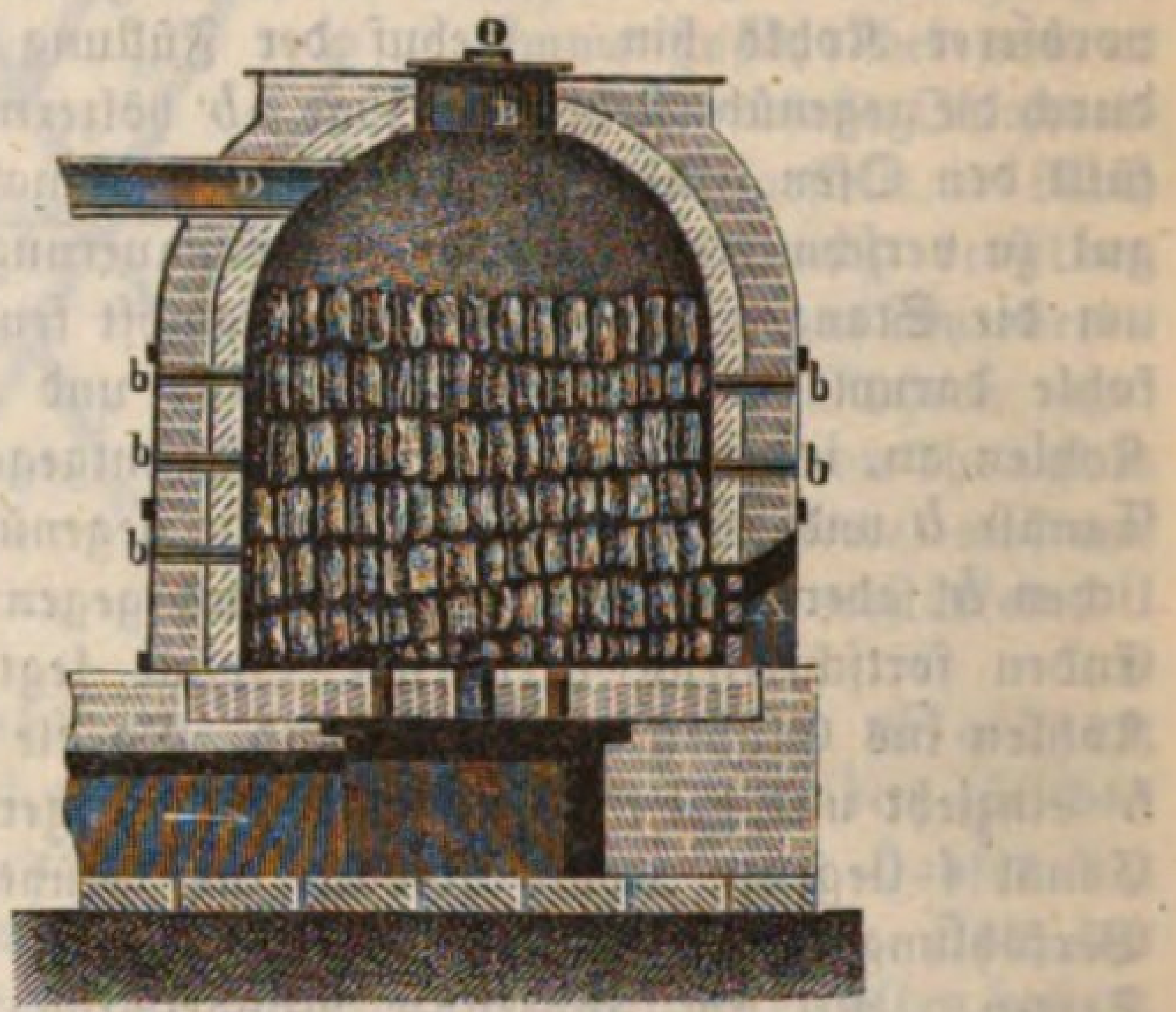
Fig. 897.



gewöhnlich in Pittsburg in Amerika construirt. Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, daß die Sohle statt viereckig oval ist und daß er nie höher als circa 3 bis 4 Fuß gemacht wird. Wenn es thunlich ist, erbaut man die Oefen an Abhängen, von denen die Kohlen unmittelbar auf den Ofen und dann durch die obere Oeffnung in das Innere gebracht werden können.

In Schlesien wendet man einen Ofen an, der in Fig. 898 dargestellt ist. Er hat manche Aehnlichkeit mit dem würtembergischen Torfofen (s. S.273, Fig. 864) und dient wie dieser zur Condensation des Theers. Er hat cylindrische Form, ist 8 bis 9 Fuß hoch und hat einen Durchmesser von 4 Fuß. Die Größen werden

Fig. 898.



aber auch hier sehr verschieden genommen, man hat solche Oefen mit einem Durchmesser von 10 Fuß. Das äußere Mauerwerk ist aus gewöhnlichen Ziegeln aufgeführt, im Innern aber mit Chamotte oder einer Schicht feuerfester Steine bekleidet. Zum Einbringen der Kohlen dienen die beiden Oeffnungen *A* und *B*, von denen die erstere durch lose aufgebaute Steine und eine eiserne Platte, die letztere durch einen eisernen Deckel verschlossen wird. In der Sohle und den Seitenwänden sind eiserne Röhren angebracht, durch die die Luft zugeleitet wird, sie sind unten mit *a*, oben mit *b* bezeichnet. Die durch die Destillation erzeugten flüchtigen Bestandtheile werden durch die Röhre *D* in passende Condensationsvorrichtungen geleitet, in denen sich der Theer abscheidet. Beim Füllen bildet man zuerst eine Zündgasse am Boden des Heerdes, die bei der Thür *a* mündet, indem man grobe Kohlen zusammenstellt; diese werden zuerst mit Stückkohlen überschüttet, später wirft man feine Kohlen durch *B* bis an das Gewölbe ein. Das Anfeuern geschieht, indem man glühende Kohlen in die Zündgasse bringt. Sobald die Gluth anfängt um sich zu greifen, verschließt man die Thür und den oberen Deckel luftdicht und läßt die Luft nur durch die untere Reihe von Röhren *b* zutreten, indem die oberen durch Thonstöpsel verstopft sind. Das Feuer breitet sich allmälig aus, bald sieht man durch die zweite Reihe der Röhren die dort liegenden Kohlen zur Rothgluth gelangen, man öffnet dann diese Röhren, versperrt die unteren und fährt so fort, bis man oben anlangt. Bei den obigen Dimensionen des Ofens kann die untere Reihe 10 Stunden, die zweite 20, die dritte 36 und endlich die vierte Reihe der Oeffnungen 39 Stunden nach dem Anzünden verschlossen werden, der Ofen bleibt dann noch 12 Stunden lang stehen und kann darauf gezogen werden. Den Luftzutritt im Ofen regulirt man stets so, daß die Kohlen im Ofen nie flammen, sondern bloß glühen. Die Zuglöcher werden daher in der Richtung des Windes stets geschlossen gehalten, um ein zu starkes Anfachen zu vermeiden. Die Hitze darf nie die Dunkelrothgluth über-

steigen; sobald sie anfängt in Hellroth überzugehen, schneidet man den Zug ab, indem man die Oeffnungen sämmtlich verschließt. Er faßt durchschnittlich 35 bis 40 Ctnr. Kohlen und liefert von einer ziemlich gut backenden Kohle dem Volum nach 74, dem Gewicht nach 53 Proc. Kohks und ungefähr 20 Proc. Theer.

Ein anderer Ofen, der zuerst in St. Etienne construirt wurde und noch jetzt vielfach in Frankreich angewendet wird, ist in Fig. 899 dargestellt. Er besteht

Fig. 899.

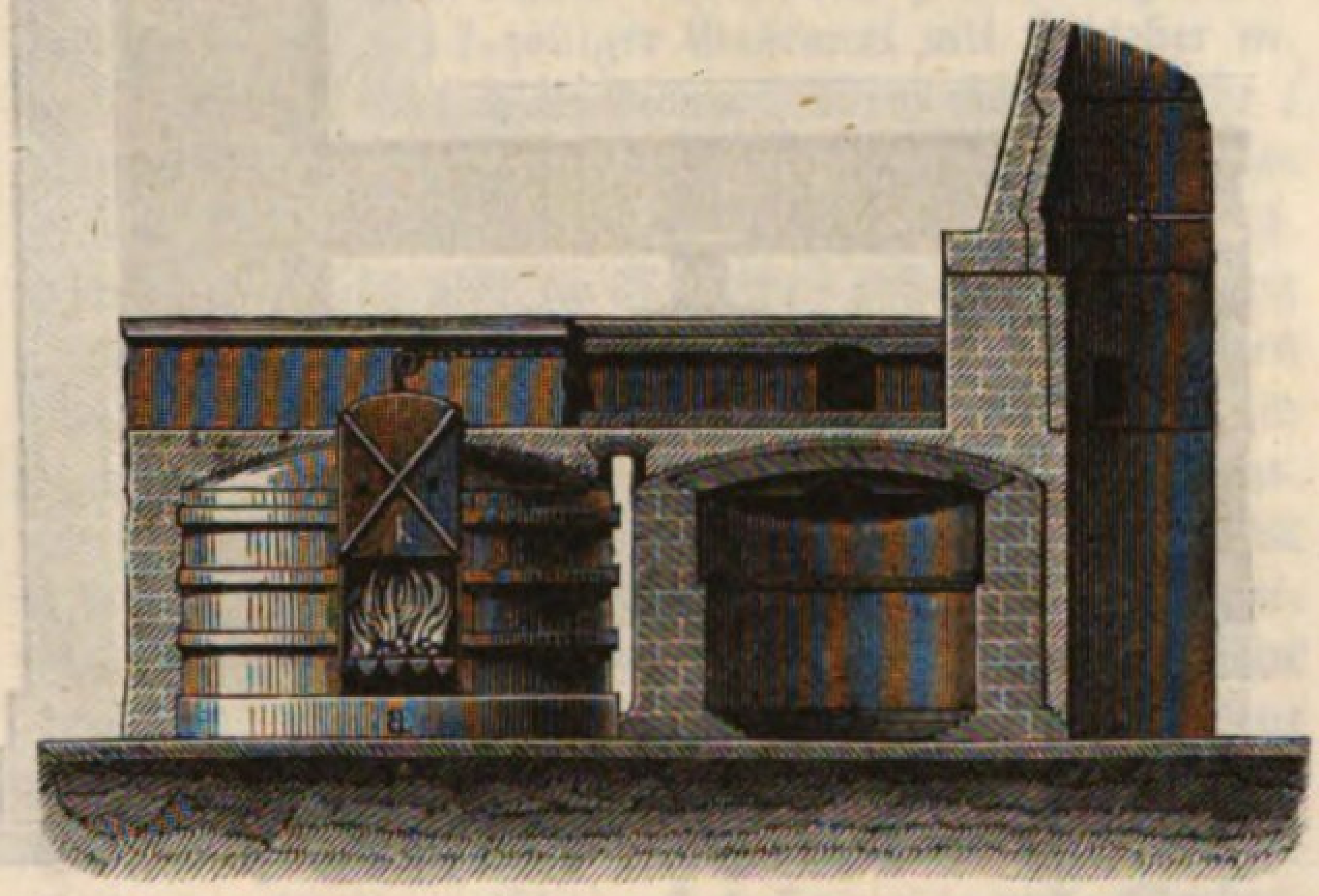


aus einem ovalen Heerde, dessen größter Durchmesser, von A zu A 23 Fuß beträgt, der zweite Durchmesser, welcher den ersten in der Mitte rechtwinklig schneidet, hat eine Länge von 11 Fuß. Die untere Sohle D ruht auf einer Füllung von fest eingestampftem Sand und Lehm und besteht aus auf der hohen Kante stehenden Steinen. Ueber diesen ist die zweite Sohle C aus Chamotte-Steinen oder feuerfestem, dichtgeschlagenem Thon construirt. Beim Zusammenfügen der Steine darf man keinen Kalkmörtel anwenden, sondern vereinigt sie, indem man eine dünne Lage Thon auf die eine Breitseite des Steines streicht und ihn dann mit einigen Hammerschlägen gegen den nächsten Stein antreibt. Der Heerd wird durch ein möglichst flaches Gewölbe, dessen höchster Punkt nicht mehr als 4 Fuß über der Sohle liegen darf, überspannt. An den beiden Enden des Ofens sind die Thüren AA angebracht; sie dienen zum Füllen, Entleeren und zur Erhaltung des Zuges. Die Destillationsproducte entweichen durch die Oeffnung B, die durch eine eiserne Platte luftdicht verschlossen werden kann. Die Verkohlung geschieht im Wesentlichen wie bei den englischen Oefen. Der Heerd wird zuerst durch Verbrennen von Reisig, Kohlenklein u. s. w. auf die erforderliche Temperatur gebracht, darauf die Kohlen eingebracht und bis zu einer Höhe von 8 bis 10 Zoll gleichmäßig ausgebreitet. Die Kohlen gerathen rasch in Brand; anfangs schließt man die Thüren fast vollständig, öffnet aber den Deckel auf B, bald dringen dunkelgelbe Gase daraus hervor, die sich, sobald man die Thüren etwas aufzieht, entflammen und unter Abscheidung eines dicken schwarzen Rauches verbrennen. Durch allmäliges Oeffnen der Thüren verstärkt man die Hitze nach und nach, bis die Verkohlung zu Ende geht und eine ohne Rauch verbrennende Flamme aus dem Schornstein dringt. Die Masse ist dann so weit erhitzt, daß sie ohne weiteren Luftzutritt den Rest der flüchtigen Bestandtheile austreibt. Die Seitenthüren werden darauf wieder verschlossen und nach und nach die obere Oeffnung durch Verschieben des Deckels verkleinert, bis auch sie nach einiger Zeit ganz abgesperrt wird. Die Kohks bleiben noch 12 Stunden lang im Ofen stehen, durch Contraction zerreißen sie in mehr oder weniger große Stücke und können dann leicht mit eisernen Stangen und Brecheisen durch die Thüren in darunter gestellte Karren geschoben werden. Sie werden darin bei Seite gefahren, mit Wasser abgelöscht und der Ofen sofort wieder mit frischem Material gefüllt.

Ein ähnlicher Ofen zu Rossitz (Mähren) von 10 Fuß Länge und 8 Fuß Breite des Ovals und 30 Zoll Gewölbhöhe mit 10 bis 12 Zoll breitem Gasabzugscanal nimmt 15 bis 20 Ctnr. sehr fette Kohle auf, welche nach 20 bis 24 Stunden 45 bis 50 Proc. Stückkohks und 5 Proc. Lösche geben. 1 Ctnr. Kohks kommt auf 6,25 Xr.

Die große Menge der schwefligen Säure, welche sich bei der Erhitzung der Kohlen bildet, die schweren aus den Oefen hervordringenden Rauchwolken und die höchst unangenehm riechenden Gase verbannten früher die Kohksfabrikation aus der Nähe bevölkerter Städte oder Orte*). Jetzt ist man aber durch zweckmäßige Einrichtung der Oefen dahin gelangt, diesen Erwerbszweig im großartigsten Maßstabe sogar mitten in einem der belebtesten Theile Londons auszuführen, ohne daß die nächsten Nachbarn auch nur im Geringsten davon belästigt würden. Dieses erreicht man durch die in Fig. 900 gezeichneten Oefen, von denen der eine in vorderer

Fig. 900.



Ansicht, der andere im Querdurchschnitt gegeben ist. Sie bestehen aus einem ovalen Raum, dessen Durchmesser 12 und 11 Fuß betragen, und nähern sich daher sehr der cylindrischen Form. Die Mauern sind ungefähr 3 Fuß stark und inwendig mit einer halben Schicht feuerfester Steine bekleidet. Die Sohle läuft nach unten schräg conisch zu, wie in der Durchschnittszeichnung zu sehen ist. Das Gewölbe ist flach und in der Mitte mit einer Oeffnung zum Abzug der Dämpfe und Gase versehen. Diese gelangen aber nicht ins Freie, sondern werden durch einen knieförmig gebogenen Fuchs in den oberhalb der Oefen liegenden Hauptcanal geleitet. In diesem werden sie im richtigen Verhältniß mit Luft vermischt, verbrennen vollständig und nur die letzten Verbrennungsproducte, ohne Rauch, entweichen durch den hohen Schornstein in die Atmosphäre. Die Füllung

*) Freycinet in Ann. d. mines, 6 sér. Tom. VII, 3 livr. de 1865, p. 376; Eulenberg, Lehre von den schädlichen u. giftigen Gasen, 1865. S. 151. 288. 522.

und Entleerung der Oefen geschieht durch die Thüren *a*, welche 3 Fuß breit und 5 Fuß hoch sind; sie hängen an eisernen Ketten *k* und können leicht verschoben werden. Der Zug der Oefen wird theils durch Oeffnen der Thüren, theils durch einen Schieber im Fuchse regulirt. Jeder Ofen hält 75 bis 80 Ctnr. Kohlen. An jeder Seite des Schornsteins bringt man 18 bis 20 Oefen an, die sämmtlich in den gemeinschaftlichen Zug münden.

Ganz dasselbe Princip wird jetzt allgemein in Westphalen angewendet. Fig. 901 zeigt eine Ansicht der Oefen, welche gegenwärtig bei Essen an der Ruhr betrieben werden. Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß ihre Sohle nicht oval, sondern viereckig ist.

Fig. 901.



Fig. 902.

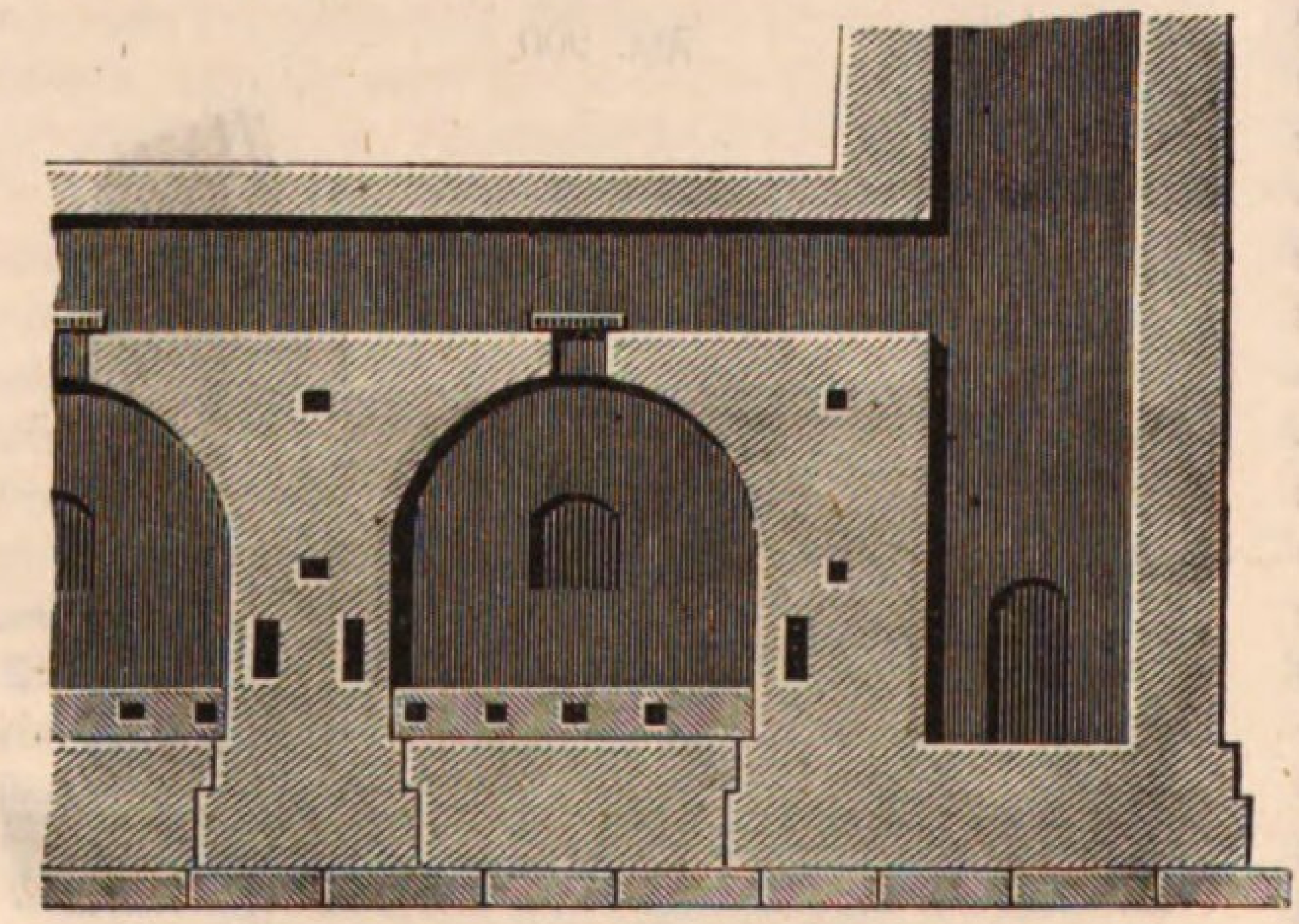
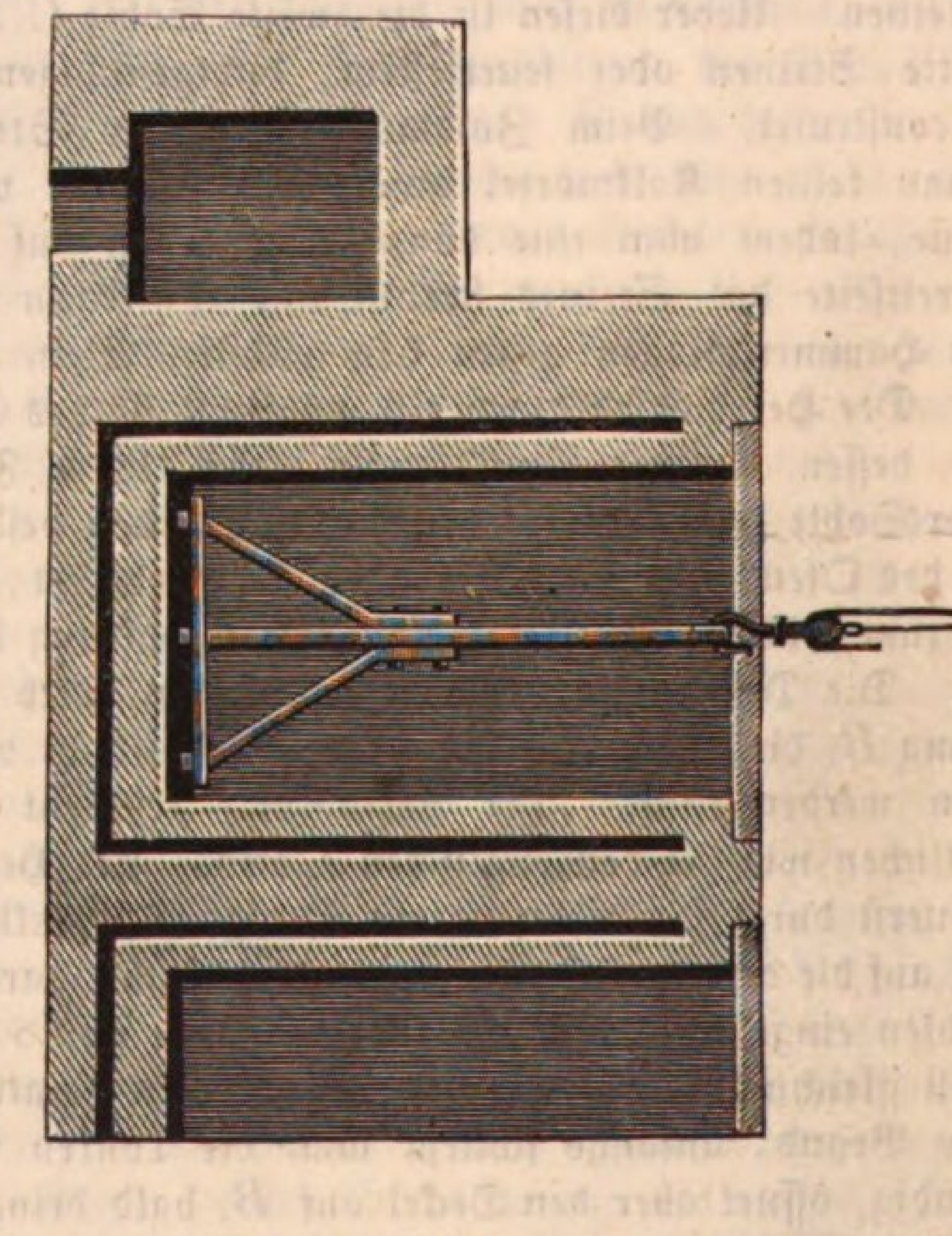


Fig. 903.



In Fig. 902 und 903 sind die in Boulogne gebräuchlichen Oefen im Durchschnitt und Grundriß gezeichnet. Ihre Länge beträgt 12 Fuß, ihre Breite 7¼ Fuß. Sie werden durch eine kleine Oeffnung im hinteren Ende gefüllt und durch eine große Oeffnung vorn entleert, die während der Verkohkung vermauert wird. Die Canäle, welche im Grundriß sichtbar sind, setzen die äußere Luft mit der oberen Oeffnung im Gewölbe in Verbindung, bleiben aber während der Destillation verschlossen. Es sind je 12 Oefen neben einander gebaut und haben einen gemeinschaftlichen Schornstein, mit dem sie durch den großen über dem Ofen liegenden Canal verbunden sind. Nach beendigter Füllung wird die hintere Thür verschlossen, die vordere Mauer ist erneuert und darin werden nur einige Löcher gelassen, um der Luft Zutritt zu gestatten. Der Deckel, welcher die obere Oeffnung verschließt, wird darauf zurückgezogen. Nach 1½ bis 2 Stunden entzünden sich die Gase, der Zug wird dann allmälig verringert, bis nach 48 Stunden Alles vollkommen lutirt ist, dann wird auch, nachdem man kurze Zeit die Luft durch die Seitencanäle in das Innere des Ofens hat treten lassen, der obere Deckel aufgelegt und der Ofen 12 Stunden lang stehen gelassen. Das Ziehen findet erst nach 72 Stunden Statt. Hierzu öffnet man den oberen Theil der vorderen Thür und leitet durch die hintere Thür einen Strahl Wasser auf die heißesten Stellen des Kohks. Die Mauer wird dann ganz entfernt und der Haken des auf dem Boden liegenden eisernen Gestelles an einem Krahne befestigt, mittelst dessen die ganze Kohksmasse auf einmal herausgezogen und dadurch Bruch und Abfall fast ganz vermieden wird. Ein solcher Ofen faßt 4000 Kilogr. Kohlen.

b) **Verkohkungsöfen mit Benutzung der Ueberhitze zur Dampfkesselfeuerung***). Die aus Verkohkungsöfen entweichenden Gase enthalten noch viel brennbare Bestandtheile, wie aus nachstehenden Analysen der Gase eines Ofens zu Seraing nach **Ebelmen** hervorgeht:

	a.	b.	c.	d.
Kohlensäure . . .	10,13	9,60	13,06	10,93
Kohlenoxydgas .	4,17	3,91	2,19	3,42
Sumpfgas	1,44	1,66	0,40	1,17
Wasserstoff	6,28	3,67	1,10	3,68
Stickstoff	77,98	81,16	83,25	80,80

a. 2 Stunden nach Anfang der Verkohkung
b. 7½ " " " " "
c. 14 " " " " "
d. Mittel.

Bunsen und **Playfair** erhielten beim Verkohken zweier englischer Kohlensorten nach verschiedenen Methoden folgende Resultate:

	Gasforth-Kohle.	Alfreton-Kohle vorwärts destillirt.	Alfreton-Kohle rückwärts destillirt.
Grubengas	7,0	6,6	6,2
Kohlenoxyd	1,1	1,6	6,3
Kohlensäure	1,1	1,1	2,3
Oelbildendes Gas . .	0,7	0,5	1,6
Schwefelwasserstoff . .	0,5	0,2	0,2
Wasserstoff	0,5	0,4	1,4
Ammoniak	0,2	0,2	0,3
Stickstoff	0,03	—	—
Wasser	7,5	12,4 }	16,6
Theer	12,23	9,7 }	
Kohks	68,92	67,2	65,1

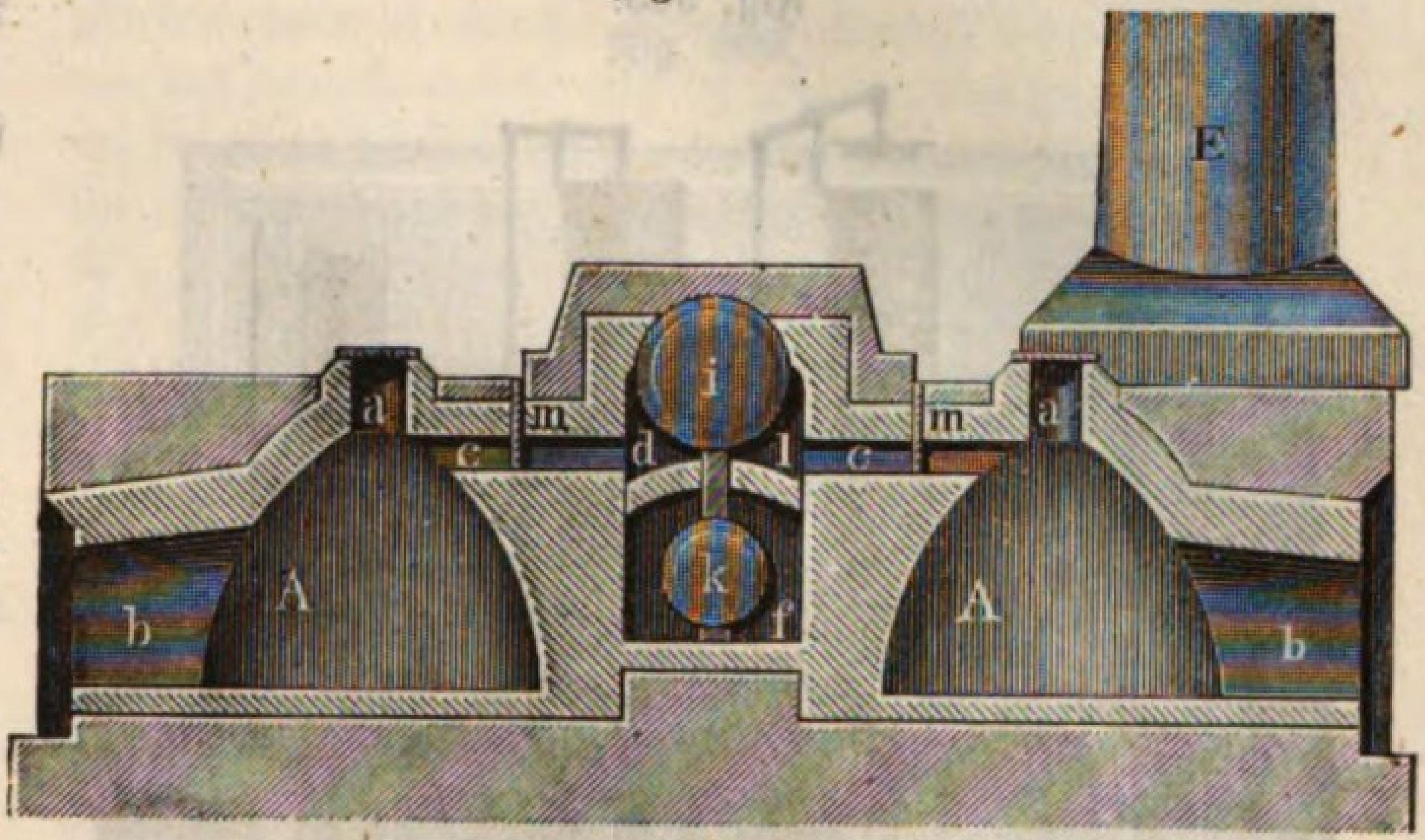
Flüchtige Theile 30,8 bis 32,7 mit 19,2 bis 22,3 Proc. brennbaren Gasen.

Ebelmen berechnet, daß durch Verbrennung der Gase noch $^1/_3$ der Gesammtwärme entwickelt werden kann. Aus der Zusammensetzung der Gase sind von **Ebelmen** (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1851, Nr. 29) und **Playfair** und **Bunsen** (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1848, 5) Schlüsse auf die chemischen Vorgänge bei der Verkohkung gemacht. Man hat nun an manchen Orten, wo eine größere Kohksfabrikation in unmittelbarer Nähe von Schachtanlagen stattfindet und man nur eine schöne Kohkskohle fördert, welche zum Verbrennen auf einem gewöhnlichen Roste schade ist, die Gichtgase aus den Verkohkungsöfen vortheilhaft zur Heizung von Dampfkesseln für die Schachtanlage, auch für Gebläse benutzt. Bei geringerer Kohksproduction und minderem Brennmaterial, namentlich bei vielen continuirlich gehenden Dampfmaschinen, welche Stillstände nicht wohl vertragen können, wählt man lieber eine eigene Dampfkesselfeuerung und ein anderes Verkohkungssystem. Auch greift die in den Kohksgasen enthaltene schweflige Säure die Kessel an, und es kann die Kesselheizung auf den Verkohkungsproceß störend einwirken, was den Kohksverlust vergrößert. Man hat deshalb bei Gebläsedampfmaschinen zweckmäßiger die Gichtgase des Hohofens zur Kesselfeuerung benutzt und die Kohksöfen nach dem später folgenden Princip der Gasretorten construirt oder die Kohksgase zum Erhitzen der Winderwärmungsapparate benutzt.

*) **Jeep**, Heizung der Dampfkessel durch die Gase der Kohksöfen im Polyt. Centralbl. 1857, 1265; Studienreise der Studir. des Berlin. Gewerbeinst. 234; **Rittinger's** Erfahr. 1863, 28; **Bussius**, Verwendung der Kohksgase zum Trocknen der Eisenerze in Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1862, 328.

Die Form der Oefen, die Ansammlung der Gase und das Anbringen der Dampfkessel an denselben ist sehr verschieden. Die nachstehende Fig. 904 erläutert

Fig. 904.



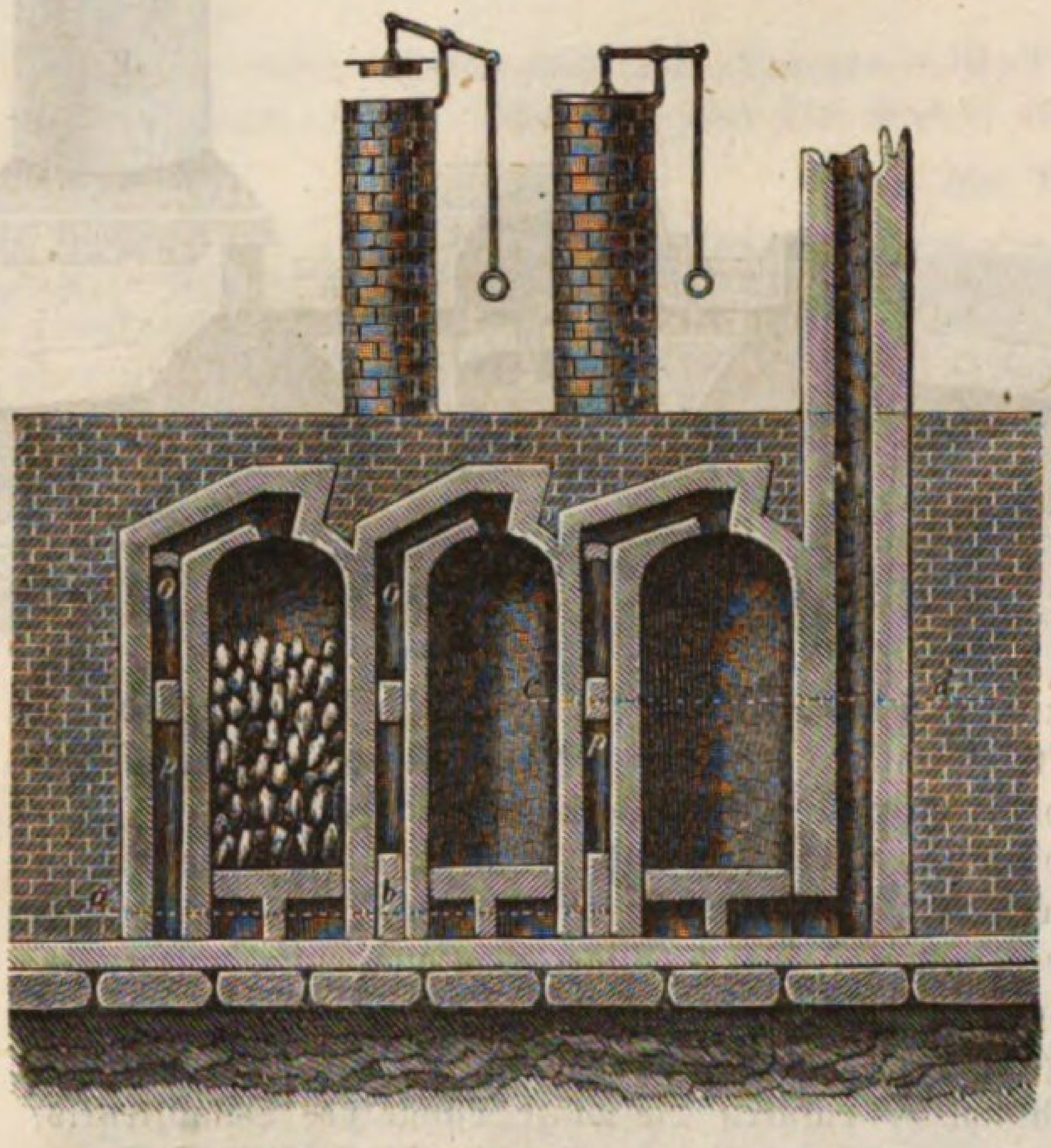
eine solche Vorrichtung zu **Rappitz** bei **Kladno**. *A* kreisförmige Oefen von 10 Fuß Durchmesser mit 7 Fuß hoher Kuppel. *a* Füllöffnung, 18 Zoll weit, *b* Ziehöffnung, 4 Fuß hoch und 3 Fuß breit mit Eisenthür, in welcher eine verschließbare Oeffnung zum Ausgleichen der Füllung. *c* 12-zölliger Gascanal mit Schieber *m*. *i* Dampfkessel und *k* Sieberohr, durch das Gewölbe *l* getrennt. Die Gase ziehen durch den Canal *c* in den Raum *d*, passiren die ganze Länge des Dampfkessels, treten dann durch eine im Gewölbe *l* befindliche Oeffnung zu dem Sieberohr *k*, bestreichen dasselbe der ganzen Länge nach und ziehen zuletzt in die Esse *E*. Durch Löcher tritt in den Raum *d* und *f* Luft ein. 120 Ctnr. Einsatz sind in 96 Stunden verkohkt und man erhält 40 Proc. Grobkohks und 2 Proc. Lösche. 1 Ctnr. Grobkohks kommt auf 7,8 Xr. Dadurch daß man zur **Mathildenhütte** bei **Harzburg** die Hohofengase zur Dampfkesselheizung und die Kohksgase zum Heizen der Winderhitzungsapparate benutzt hat, ist der störende Zusammenhang zwischen Hohofengang und Winderhitzung gehoben (Berggeist 1865, Nr. 49).

c) **Verkohkungsöfen mit Benutzung der Ueberhitze zur Heizung der Ofenwände.** Bei diesen Oefen wird die zur Verkohkung erforderliche Wärme durch Erhitzung der Ofenwände von außen erzeugt, in Folge dessen ein höheres Kohksausbringen und ein geregelterer Betrieb stattfindet, die Verkohkung beschleunigt wird und eine sonst schwer backende Kohle zum Kohken gebraucht werden kann. Wenngleich größeres Anlagecapital und mehr Unterhaltung, als die früher erwähnten Oefen erfordernd, finden dieselben doch wegen obiger Vortheile immer mehr und mehr Eingang. Wegen geringeren Verlustes an Kohks beim Verweilen im Ofen sind kleinere Oefen größeren vorzuziehen. Der Constructionen solcher Oefen sind gar viele; im Nachstehenden sollen einige der wichtigsten angeführt werden. Die **Dulait'schen** Oefen nähern sich von allen neueren Constructionen dem Principe der Gasretorten am meisten, sie verlangen aber

ein ausgezeichnet feuerfestes Material, sorgfältige Ausführung und häufige Reparaturen. Knab's Ofen gestattet eine Gewinnung der flüssigen Destillationsproducte.

Einer der einfachsten Oefen dieser Art ist in Fig. 905 im senkrechten Querdurchschnitt dargestellt. Jeder

Fig. 905.



der einzelnen Oefen, deren in unserer Zeichnung drei gezeigt sind, ist 26 Zoll breit, 46 Zoll hoch und 19 Fuß lang, enthält daher 145 Cubikfuß. Die Gase entweichen durch die im Gewölbe befindliche Oeffnung, welche sie durch einen Fuchs bis an die vordere Seite des Ofens leitet, dort gelangen sie in den Canal *o*, gehen in demselben bis an das andere Ende des Ofens, wo sie durch eine Oeffnung in der Scheidewand in den ebenfalls horizontal liegenden Canal *p* kommen; nachdem sie auch diesen durchstrichen haben, erreichen sie die Züge, welche den Raum unter der Sohle in zwei Theile trennen, und gehen dann endlich zum Schornstein hinaus. Die Sohle des Ofens, sowie die Seitenwände sind nur 6 Zoll stark und können daher leicht hinreichend erhitzt werden. Jeder Ofen erwärmt die rechte Seite des nächsten, nur bei dem letzten findet dieses nicht Statt, statt dessen liegt aber sein Schornstein so, daß die aus diesem abziehenden Gase, welche stets noch Wärme mit sich führen, an der rechten Seite hinaufgehen müssen, während die übrigen Schornsteine sich in der Mitte der Canäle *op* befinden. Diese werden dadurch in zwei Hälften getheilt, für jede derselben ist aber eine Oeffnung im Gewölbe vorhanden, die die Gase gleichmäßig vertheilt, die Züge treffen sich dann erst unter der Sohle, wo beide in den Schornstein münden. Diese Oefen, von denen in dem Smet'schen Etablissement bei Charleroi 34 in einer Reihe neben einander stehen, sind an beiden Seiten durch eiserne Thüren verschlossen, wodurch das Ziehen sehr erleichtert wird und durch Maschinen bewirkt werden kann. Die Luft tritt durch mehrere in den Thüren angebrachte Oeffnungen zu und wird durch die Klappe auf dem nur 10 bis 12 Fuß hohen Schornsteine regulirt. Ein Ofen verkohkt in 24 Stunden 2000 Kilogr. Kohle oder 45,4 Scheffel, mithin wöchentlich 317,8 Scheffel, und liefert eine Ausbeute von 70 Proc.; die Anlagekosten sollen sich auf 218 Thaler belaufen.

Die Frommont'schen Oefen sind in Fig. 906 im senkrechten Längendurchschnitt und in Fig. 907 im senk-

Fig. 906.

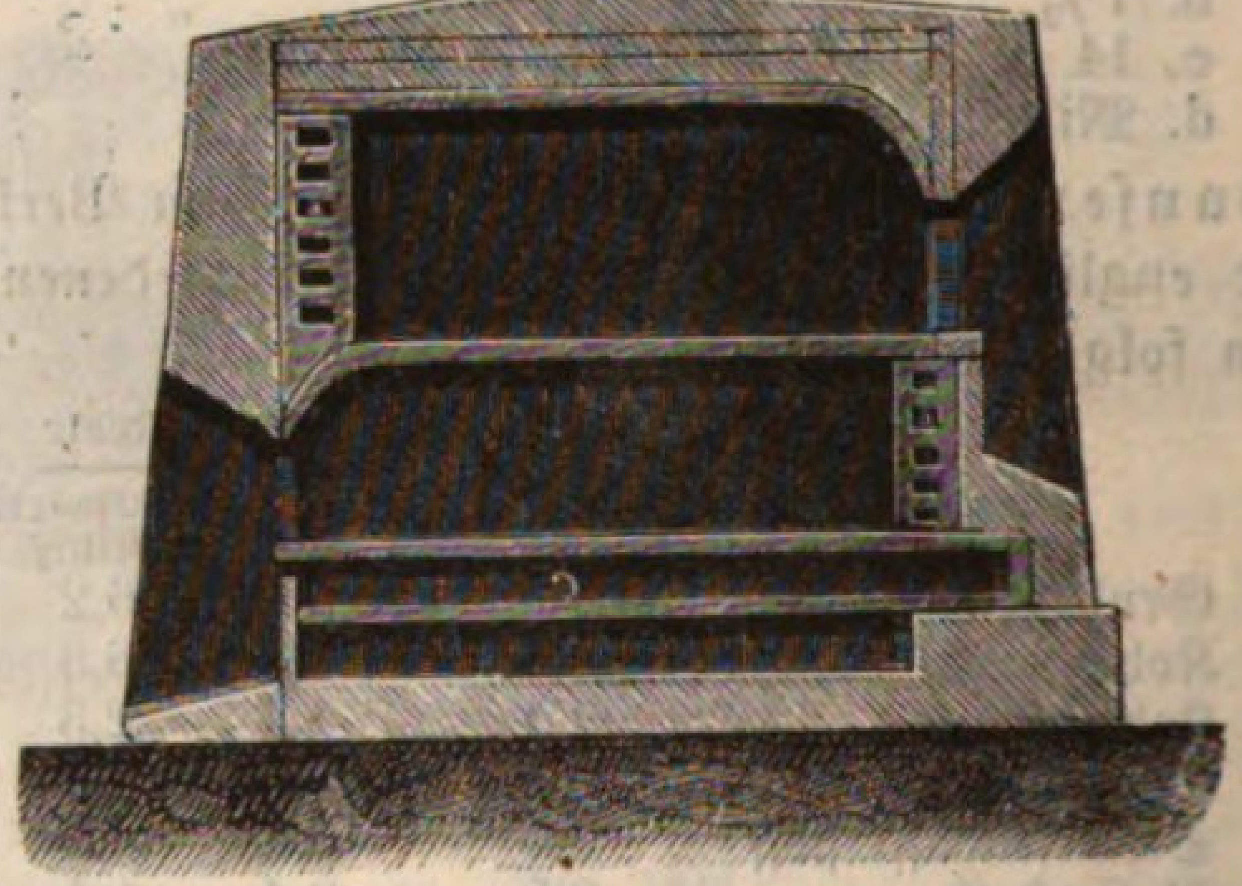
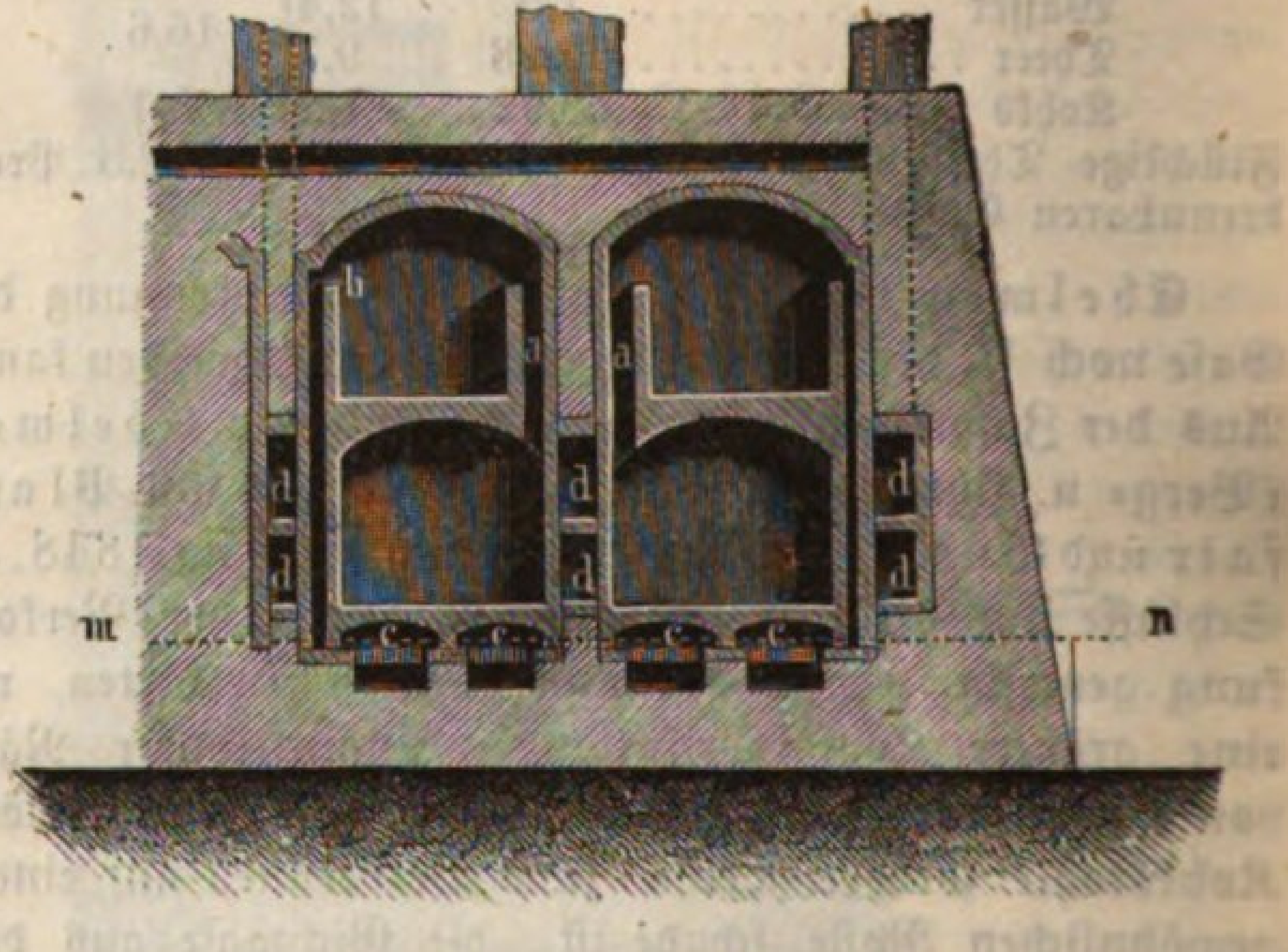


Fig. 907.



rechten Querdurchschnitt gezeichnet. Die Gase aus dem unteren Ofen gelangen durch sieben Oeffnungen *a* in ebenso viele Canäle und steigen an der einen Seite zum oberen Heerde auf, gehen dann auf der anderen Seite gemeinschaftlich mit den Gasen des oberen bis wieder unter die Sohle des unteren Ofens; nachdem sie hier in *cc* circulirt haben, erwärmen sie noch die kurze Hinterwand und die untere Seitenwand in den Zügen *d*, ehe sie in die Esse entweichen. Diese Oefen sind 10 Fuß lang, der obere 36 Zoll, der untere 44 Zoll breit und beide 48 Zoll hoch. Die Kohks werden mit Haken ausgezogen, die eine Wand ist daher vermauert. Die Thüren stehen sich gegenüber, der äußere Raum ist so terrassirt, daß die Haldensohle mit der der beiden Oefen in eine Linie fällt. Die Beschickung dieser Oefen beträgt 22 Scheffel, die bei halbfetten Kohlen in 24 Stunden, bei mageren in 36 Stunden verkohkt werden und eine Ausbeute von 65 Proc. geben.

Bei den häufig angewendeten Francois-Oefen*), von Rerroth und Gobiet**) verbessert, ziehen die Destillationsproducte in die Canäle der Seitenwände und der Sohle und werden hier durch in Seitencanälen hinzugeführte Luft verbrannt, während Dulait's Ofen***) außer unter der Sohle und in den Seitenwänden auch in der Decke Canäle hat, welche die Destillationsgase auf allen Punkten durch kleine Oeffnungen mit der atmosphärischen Luft in Berührung bringen, so daß die Verbrennung der Gase gleichmäßig und vollkommen stattfindet. Das Herausschaffen des Kohks aus derartigen Oefen geschieht meist durch mit Vorgelegen versehene Auspreß- oder Druckmaschinen*) (Fig. 903).

Fig. 908 ist ein Querdurchschnitt und Fig. 909 ein

Fig. 908.

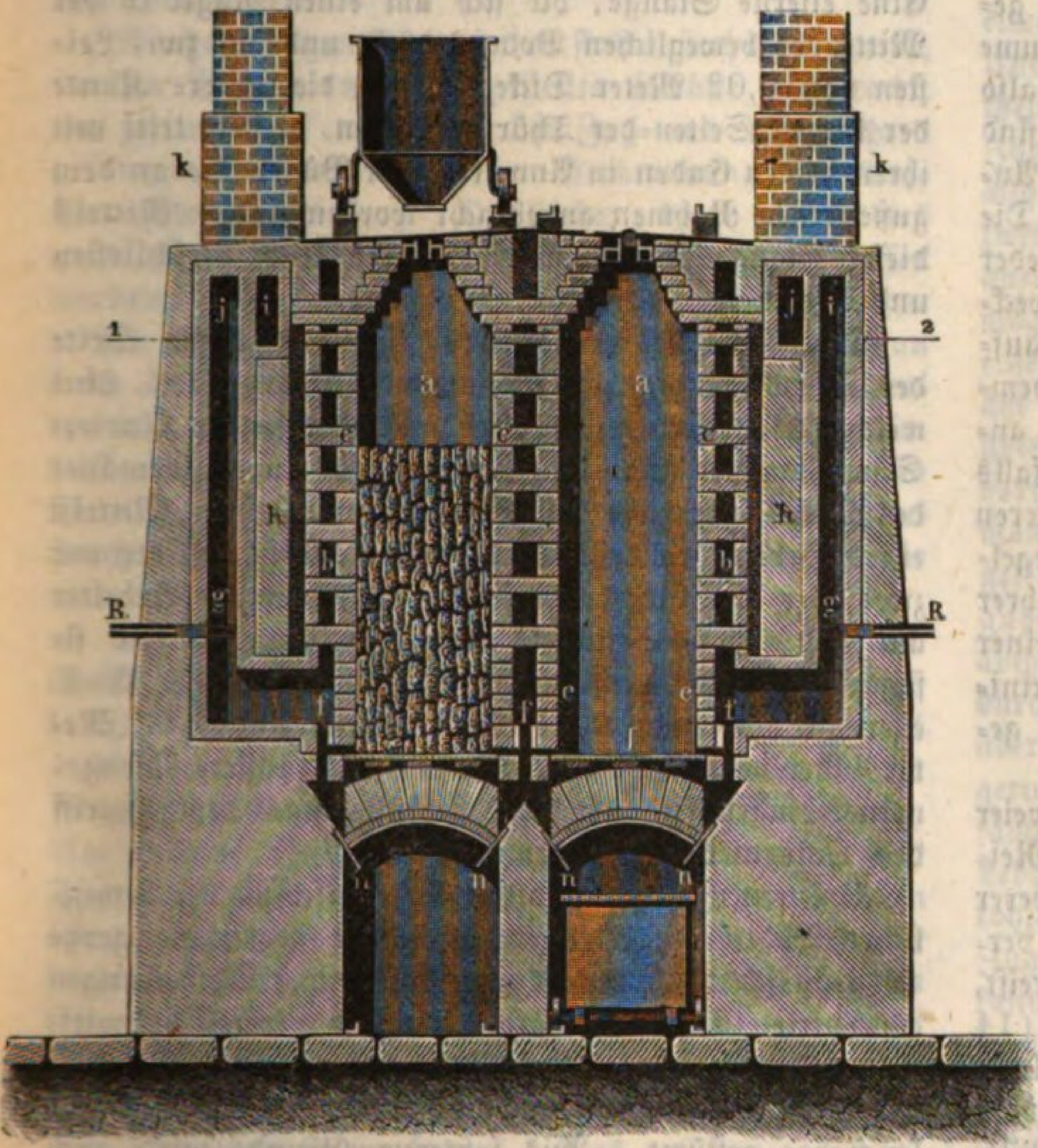
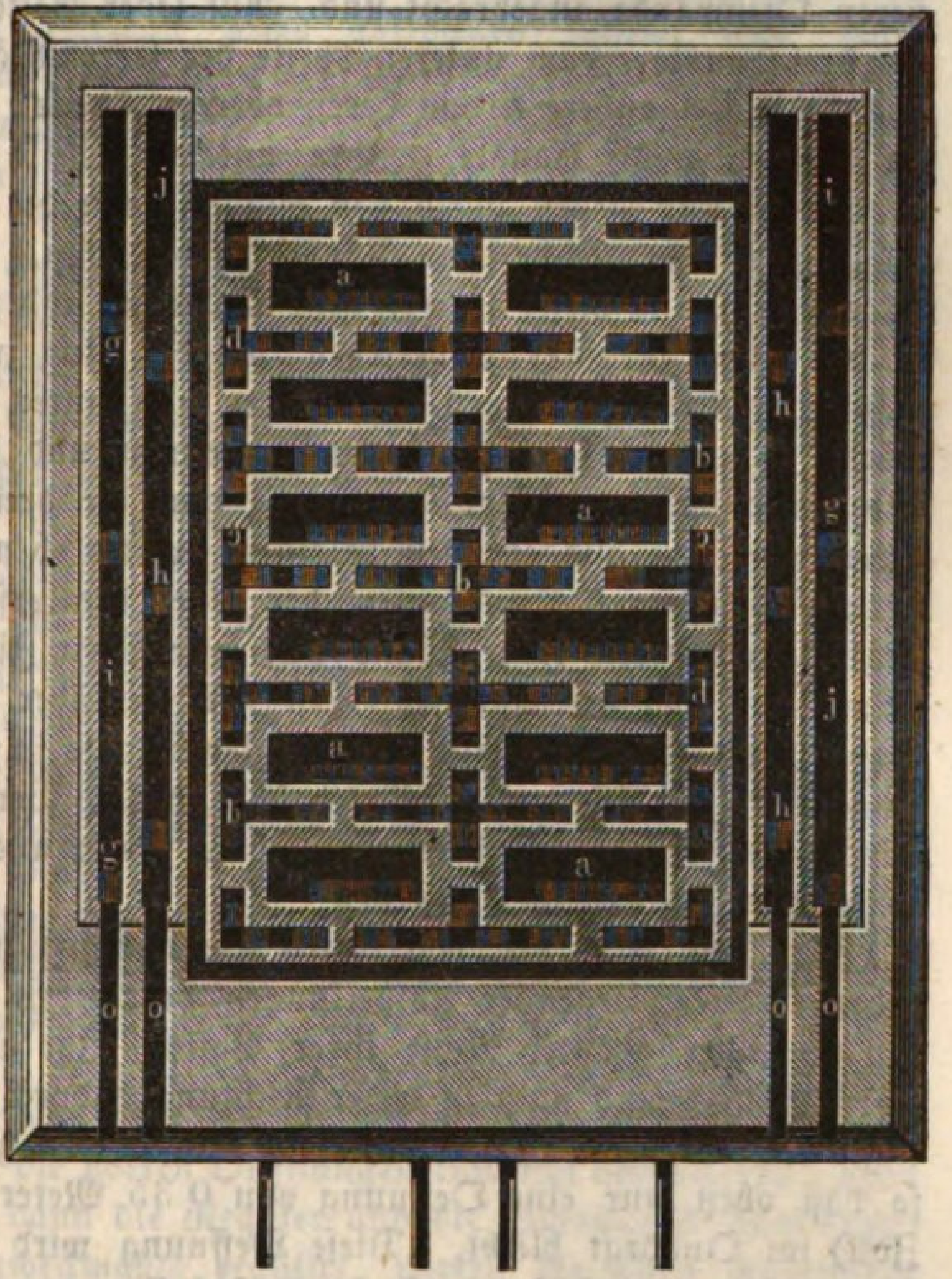


Fig. 909.



Grundriß des von Appolt zu Sulzbach bei Saarbrücken construirten Ofens†). Er besteht im Wesentlichen aus einem prismatischen Raum mit länglich viereckiger Basis, der äußerlich mit Mauerwerk umgeben und im Innern in zwölf gleiche Abtheilungen *a* getheilt ist, welche ebenfalls die Form länglich viereckiger Prismen, von bedeutender Höhe im Verhältniß zu den beiden anderen Dimensionen, haben. Diese Abtheilungen, deren 0,16 Meter starke Wände von feuerfesten Ziegelsteinen durch leere Räume *b* von einander getrennt sind, sind in zwei Reihen zu sechs angebracht. Rings um alle diese Abtheilungen befindet sich ein Mantel *c*, welcher ebenfalls aus feuerfesten Ziegelsteinen besteht und der auch von den benachbarten Abtheilungen durch ähnliche leere Räume getrennt ist. Alle diese Abtheilungen sind unter einander und mit dem Mantel durch feuerfeste Bindesteine *d* verbunden, um den Wänden eine größere Stabilität zu verleihen. Sämmtliche leere Räume stehen in freier Verbindung mit einander.

Die Abtheilungen haben zwei luftdicht verschließbare Oeffnungen, von denen sich die eine oben und die andere unten befindet; jene dient zum Einfüllen der Steinkohlen, diese zum Entladen des Kohks. Am unteren Theile der Seitenwände sind an den Fugen der Ziegelsteine Spalten *e* von 0,02 Meter Breite und 0,055 Meter Höhe gelassen, und zwar in hinreichender Anzahl, um den aus den Steinkohlen sich entwickelnden Gasen Abzug zu verschaffen, sobald die Wände eine hinreichend hohe Temperatur erreicht haben. Wenn diese Gase durch die Spalten in die leeren Räume gelangen, so werden sie mittelst der atmosphärischen Luft verbrannt, welche durch quadratische Löcher *f* von 0,10 Meter Seite einströmt; diese Löcher befinden sich am Fuß der Seiten-

*) Studienreise der Studirenden d. Berlin. Gewerbeinstituts S. 152; Berggeist 1861, Nr. 91; Vergleichung der Francois-Oefen mit denen von Haldy, Smet und Appolt im Saarbrückenschen im Berggeist 1864, Nr. 89.

**) Polyt. Centralbl. 1864, 383; Rittinger's Erfahr. 1863, 30; Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1862, 329.

***) Rittinger's Erfahr. 1863, 30; Studienreise der Studirenden d. Berlin. Gewerbeinstituts S. 255.

†) Dingler's Journ. 141, 350 und Armengaud's Génie industriel 1856, 296.

*) Studienreise der Studirenden d. Berliner Gewerbeinstituts S. 153; Berggeist 1861, Nr. 93.

wände des Ofens. Durch die Verbrennung der Gase entwickelt sich an den Wänden der Abtheilungen eine sehr intensive Wärme, welche auf eine große Heizoberfläche wirkt und daher in dem Zeitraume von 24 Stunden die vollständige Verkohlung der ganzen Steinkohlencharge bewirkt.

Wenn die Gase verbrannt sind und in den leeren Räumen ihre Wirkung gethan haben, so werden sie in Canäle angesaugt, welche in den langen Seiten der äußeren Ofenwände angebracht sind. Auf jeder Seite gehen drei Canäle *g* vom unteren Theile der leeren Räume aus, und drei andere *h* von deren oberem Theile, also im Ganzen zwölf Canäle. Ihre unteren Theile sind horizontal und gehen durch den Mantel, um die Ansaugung in sämmtliche leere Räume zu bewirken. Die folgenden Theile dieser Canäle sind senkrecht, und jeder ist mit einem Register *R* versehen, um den Zug zweckmäßig reguliren zu können. Die drei, von unten aufwärts gehenden Canäle münden in einem und demselben horizontalen Canal *i* aus, während die drei anderen von oben ausgehenden in einem zweiten ebenfalls horizontalen Canal *j* auslaufen, der neben dem ersteren liegt, aber mittelst einer Wand aus feuerfesten Ziegelsteinen von ihm getrennt ist. Erst 1 Meter über ihrer Sohle vereinigen sich beide horizontalen Canäle in einer Zugesse *k*, die sich noch 4 Meter über diesen Vereinigungspunkt erhebt und deren drei obere Meter aus gewöhnlichen Ziegelsteinen bestehen.

Fig. 908 zeigt den senkrechten Durchschnitt zweier neben einander liegender Abtheilungen der beiden Reihen nach der größten Achse ihrer Basis. Ihr oberer Theil ist nach und nach in dieser Richtung dadurch verengt, daß der obere Ziegelstein über den unteren greift, so daß oben nur eine Oeffnung von 0 35 Meter (14 Zoll) im Quadrat bleibt. Diese Oeffnung wird luftdicht mit einem gußeisernen Deckel verschlossen, der unten mit feuerfesten Ziegelsteinen bekleidet und in der Mitte mit einer gußeisernen Röhre versehen ist, mittelst deren man einen Theil der Steinkohlengase auffangen und ableiten kann. Unter den untersten vortretenden Ziegelsteinen, welche die Kuppel bilden, erweitern sich die Abtheilungen nach unten zu etwas, um den Niedergang des gaaren Kohkskuchens zu erleichtern.

Der obere Theil der leeren Räume ist durch Lagen feuerfester Ziegelsteine verschlossen, über denen mit Einders gefüllte Räume vorhanden sind, die den Zweck haben, den Wärmeverlust zu vermindern und dem oberen Theil des Ofens eine gewisse Elasticität zu ertheilen. Zum leichteren Ablaufen des Regenwassers und zum Schutz des oberen Theils des Ofens ist derselbe in seinem mittleren Theile mit gußeisernen, etwa 1 Centimeter dicken Platten bedeckt. Ueber jeder Reihe von Abtheilungen ist ein leichter Schienenweg geführt, auf dem die Wagen laufen, welche die Charge einer Abtheilung, d. h. 1250 Kilogr. (gleich 25 Berliner Scheffeln) auf einmal herbeiführen. Diese Förderwagen haben blecherne Kasten, die oben prismatisch, unten aber abgestumpft pyramidal oder trichterförmig sind; ihr Boden besteht aus zwei Klappen, die sich nach außen zu öffnen, was mittelst eines einfachen Mechanismus bewirkt wird, der die Charge schnell fallen läßt.

Die Mauern der Ofenabtheilungen ruhen mit ihrem Fuß auf gußeisernen, 0,03 Meter dicken Rahmen, an denen die gußeisernen Thüren *l* angebracht sind; letztere öffnen sich nach unten und dienen zum Verschluß der unteren Seite der Abtheilungen. Diese Thüren oder beweglichen Böden von 0,017 Meter Dicke sind mittelst dreier starker eiserner Bänder fest mit einem Scharnier verbunden, welches sich um zwei, an dem gußeisernen Rahmen befestigte Angeln mit der ganzen Thür dreht. Eine eiserne Stange, die sich um einen Nagel in der Mitte des beweglichen Bodens dreht und auf zwei Leisten von 0,02 Meter Dicke, welche die untere Kante der kurzen Seiten der Thür verstärken, gleitet, tritt mit ihren beiden Enden in Anwürfe oder Bügel, die an dem gußeisernen Rahmen angebracht worden sind. Mittelst dieser Stange kann man die Thüren leicht verschließen und öffnen.

Das Ende des Scharniers, auf der langen Seite des Ofens, endigt in einen quadratischen Theil, über welchen ein eiserner Schlüssel paßt, der einem Klavier-Stimmhammer ähnlich ist und über das äußere Gemäuer des Ofens um etwa 0,34 Meter hervorsteht. Mittelst eines Hebels, an dessen Ende eine Kette hängt, die mit zwei oder drei Griffen versehen ist, können die Arbeiter mit Hülfe des Schlüssels die Thür bewegen und sie sogar aufhalten, wenn die Kohkslast auf ihr liegt. Gußeiserne Röhren von 0,01 Meter Stärke und 0,11 Meter innerem Durchmesser sind in das äußere Ofengemäuer eingelassen, um diese Schlüssel nach dem Angriff des Scharniers zu führen.

Um einen gehörig luftdichten Verschluß der beweglichen Böden zu erlangen und diese gegen die große Hitze zu schützen, welche im Innern der Abtheilungen concentrirt ist, ferner Wärmeverlust zu vermeiden, wirft man auf diese beweglichen Böden vorerst eine 0,33 Meter starke Einderschicht und auf diese wird erst die Kohlencharge gestürzt. Aus letzterem Grunde wird auch der untere Theil der leeren Räume bis zu einer Höhe von 0,22 Meter über der Ebene der Sohle mit Mauerwerk ausgesetzt.

In dem Mauerwerk des Fundaments des Ofens, von einer seiner kurzen Seiten zur anderen, sind zwei Gänge vorgerichtet, deren Gewölbe die nöthige Oeffnung unter jeder Abtheilung lassen, um die beweglichen Böden öffnen oder verschließen und die Kohksmasse entleeren zu können. Auf der Sohle dieser Gänge sind Eisenbahnen vorgerichtet, auf denen die Entladungswagen laufen; für jede Reihe von Abtheilungen dient ein solcher Wagen. Auf den Gewölbgurten zwischen zwei Oeffnungen ruhen die gußeisernen Rahmen, welche die Mauern der Abtheilungen tragen. Die Kanten dieser Gurten sind durch gußeiserne, 0,01 Meter starke und nach beiden Richtungen 0,07 Meter breite Bogen gesichert.

Damit die Kohks, wenn sie nach dem Oeffnen der beweglichen Böden in den Entleerungswagen fallen, nicht in kleine Stücke zerbrechen, werden unter den Widerlagen dieser Gewölbegurten geneigte gußeiserne Platten *n* angebracht. Zwei andere kleine Gänge, welche die erwähnten rechtwinklig durchschneiden und in gleicher Ebene mit denselben liegen, gehen durch das ganze Ofen-

gemäuer und dienen zur Erleichterung der Entleerung der Ofenabtheilungen.

Von der Ebene der beweglichen Böden aus, bis zum oberen Theil des Ofens haben die Seitenmauern desselben eine geringe Neigung. Wie man sieht, sind sie nicht mit dem Mantel, welcher die Verkohkungsräume umschließt, verbunden, vielmehr von demselben durch eine Cinderschicht von 0,08 Meter Dicke getrennt, welche wegen ihrer geringen Leitungsfähigkeit den Wärmeverlust vermindert.

An den langen Ofenwänden sind außerhalb hölzerne, in den Figuren nicht dargestellte Gerüste angebracht, um zu den Regif:ern und zu den Zug- und Schaulöchern gelangen und den Gang der Verbrennung der Gase beobachten zu können. Die Löcher, durch welche dies geschieht, können nach Belieben geöffnet oder verschlossen werden, je nachdem man die Wärmeentwicklung an gewissen Punkten befördern oder verzögern will. Man kann auch durch diese kleinen Oeffnungen die Temperatur in den verschiedenen Theilen der leeren Räume mittelst schmelzbarer Legirungen bestimmen. Endlich sind auch in dem äußeren Ofengemäuer Oeffnungen *o* angebracht, durch welche man den Boden der leeren Räume und der Canäle reinigen kann.

Der Wagen zum Entladen und zum Abkühlen der Kohks besteht aus starkem Blech. Er hat die Form eines länglich-viereckigen Prismas von 2,50 Meter Länge auf 1,05 Meter Höhe und Breite. Sein räumlicher Inhalt ist daher etwas größer als das Product einer Abtheilung. Am unteren Theil des Wagenkopfes befindet sich eine Thür, welche $^{3}/_{5}$ der Höhe einnimmt und sich nach außen öffnet, indem sie sich um ein horizontales Scharnier dreht. Die Wände sind mittelst gebogener Bänder mit einander verbunden und dieselben in Innern mittelst Nieten befestigt. Damit aber die große Hitze der aus dem Ofen fallenden Kohks den Wagen nicht erweicht und aus seiner Form bringt, ist es rathsam, auch an den Seitenwänden eiserne Bänder anzubringen, und zwar so, daß die vier oberen Kanten nach außerhalb zu gebogene Kanten bilden. Die Achse der Vorderräder liegt 0,10 Meter von der Mitte des Wagens entfernt, so daß man ihn leicht auf eine geneigte Ebene, welche die Kohks aufnimmt, umstürzen kann. Dies geschieht mittelst zweier hölzernen Hebel, die man durch Bügel an dem hinteren Ende der langen Seiten des Wagens steckt.

Was nun die Abkühlung der entladenen Kohks betrifft, so kann man dazu ein zweifaches Verfahren anwenden, je nachdem das Product seinen Silberglanz und ein schönes äußeres Ansehen behalten soll, oder nicht. Im letzteren Fall stürzt man den Wagen sogleich auf der geneigten Ebene aus und löscht die zuvor hinreichend ausgebreiteten Kohks nöthigenfalls mit Wasser ab. Im anderen Fall werden die Kohks bis zu einem gewissen Grade im Wagen selbst abgekühlt, wobei man die atmosphärische Luft entweder durch feuchte Cinders oder Lösche, womit man den Wagen zudeckt, oder durch einen blechernen kastenförmigen Deckel von 0,20 bis 0,25 Meter Höhe, der eine Wasserschicht enthält, abhalten muß. Die zwischen dem Wagenrande und diesem Deckel bleibenden Fugen werden entweder mit Lehm luftdicht verstrichen, oder es hat der Wagenkasten oben rinnenförmige Ränder, in die man Wasser gießt, und in welche die Ränder des Deckels treten. Durch Benetzen der Wagenwände wird die Abkühlung noch beschleunigt. Nach Verlauf von drei Stunden sind die Kohks hinreichend abgekühlt, um sie ohne Nachtheil auf der geneigten Ebene ausstürzen zu können. Bei dieser langsamen Abkühlung sind aber zwei Wagen statt eines erforderlich.

Wenn der Ofen neu erbaut ist, muß man ihn etwa vierzehn Tage abtrocknen lassen, was durch Unterhaltung eines mäßigen Feuers im Innern der Abtheilungen und der verschiedenen Canäle bewirkt wird. Zum eigentlichen Anfeuern sind 48 bis 72 Stunden, also 2 bis 3 Tage erforderlich. Man beginnt damit, zwei Stangen mit doppelter Krümmung an ihren Enden quer mit den langen Seiten jeder Abtheilung und möglichst nahe an deren kurze Seiten zu legen. Das eine Ende einer jeden der beiden Stangen liegt oben auf der offenen Thür und das andere in einem gegenüber in der Mauer unter dem gußeisernen Rahmen vorhandenen Loch. Auf diesen beiden Stangen richtet man einen Rost vor, dessen Stäbe bloß auf ein Gestell gelegt werden und dessen obere Ebene etwas über dem gußeisernen Rahmen (auf welchem die Mauern der Ofenabtheilungen ruhen) hervorsteht. Darauf wirft man durch die obere Oeffnung Späne oder Stroh und darüber Holz, und nachdem alle Abtheilungen so vorgerichtet worden sind, zündet man diese Materialien sämmtlich an. Sobald das Feuer mit hinreichender Lebhaftigkeit brennt, wirft man nach und nach Steinkohlen darauf. Die Abtheilungen wirken alsdann wie Zugessen; aber die Wände erhitzen sich bald und man kann die oberen Oeffnungen luftdicht verschließen; wenn man dann die Register und die Schau- und Zugöffnungen zweckmäßig regulirt, wirken die Essen hinreichend durch sich selbst. Von Zeit zu Zeit wirft man Steinkohlen in die Abtheilungen, das Innere des Ofens erwärmt sich dann schnell genug durch die Verbrennung der durch die Spalten dringenden Gase.

Wenn die Wände so stark erhitzt worden sind, daß sich die Gase aus den Steinkohlen entwickeln und in den leeren Räumen verbrennen können (was man durch die Schaulöcher leicht bemerkt), so nimmt man den Rost aus der ersten Abtheilung heraus, verschließt die Thür am Boden auf oben angegebene Weise, stürzt Cinders und dann die ganze Charge von 1250 Kilogr. Steinkohlen darauf, worauf man die obere Oeffnung luftdicht, durch Auflegen des Deckels und Verschmieren, verschließt. Zwei Stunden darauf führt man dieselbe Arbeit mit der zweiten Abtheilung aus u. s. f., bis nach Verlauf von 24 Stunden die zwölf Abtheilungen beladen sind.

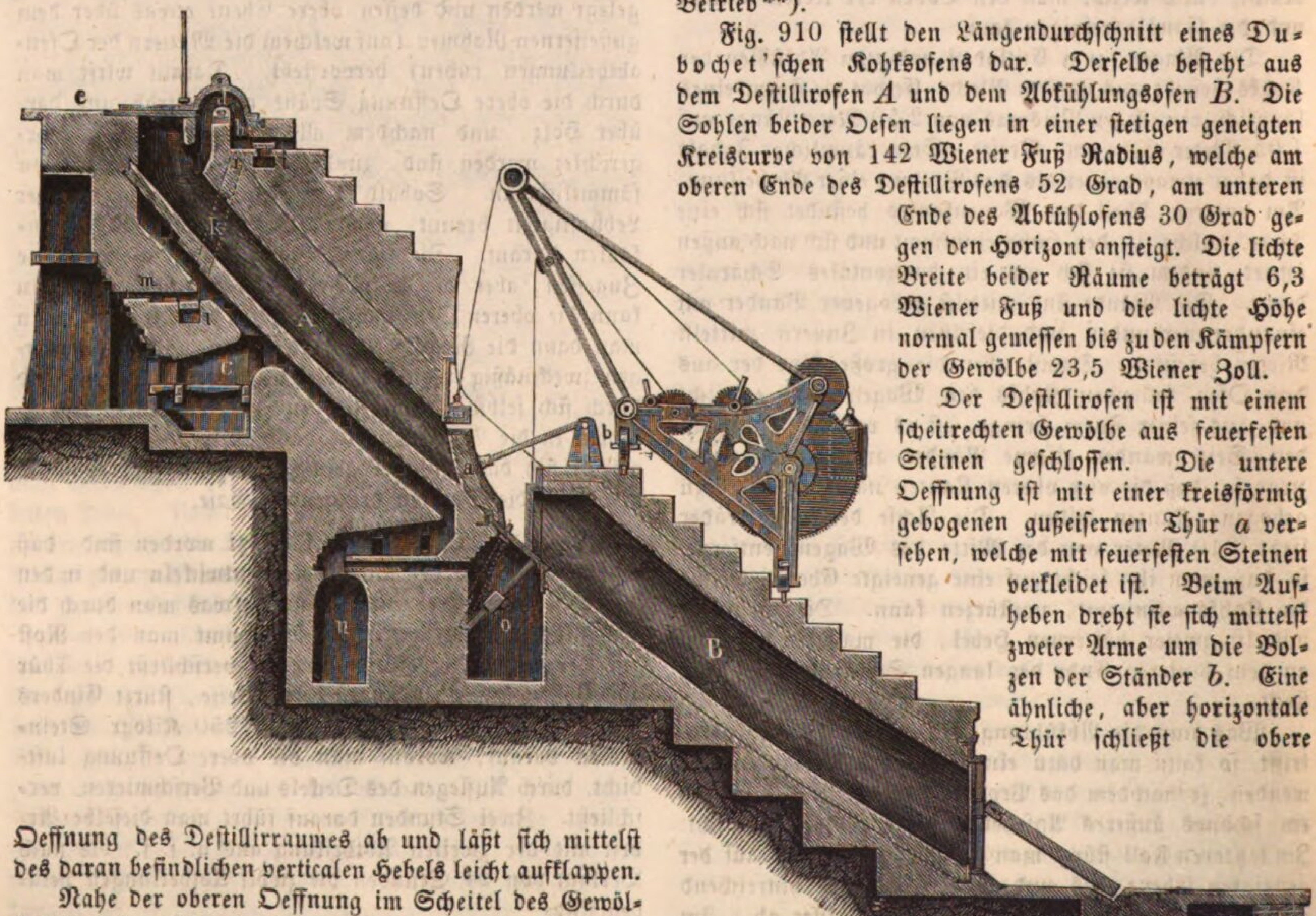
Nach 24 Stunden, wo die Verkohlung in der ersten Abtheilung beendigt ist, schreitet man zu deren Entleerung. Zu dem Ende stecken zwei Arbeiter den Oeffnungsschlüssel ein und drücken mittelst eines Hebels auf denselben. Währenddem dreht ein anderer Arbeiter den Schlußstab unter der Thür mittelst eines Hammers der Art, daß er dieselbe nicht mehr verschlossen hält. Man führt den Wagen, der die Charge aufnimmt, unter die

Abtheilung, und auf ein gegebenes Zeichen lassen die ersten beiden Arbeiter den Hebel fahren, daher sich die Thür öffnet und die Cinders auf den Boden des Wagens fallen, während die niedergehende Kohksmasse an den Platten *nn*, Fig. 908, hängen bleibt. Man stößt nun mit eisernen Brechstangen gegen die Masse und löset Stücke ab, die, ohne zu zerbrechen, auf die Cinders fallen. Diese Arbeit wird sehr rasch ausgeführt. Die in den Wagen gefallenen Kohks werden mittelst eines Hakens gleich gezogen, der beladene Wagen wird weggefahren und auf die erwähnte Weise entweder sogleich ausgestürzt oder es werden die Kohks in demselben abgekühlt. Die Fallthür der ersten Abtheilung wird dann wieder verschlossen und es werden wieder Cinders und dann Kohlen chargirt.

Zwei Stunden darauf wird die zweite Abtheilung auf gleiche Weise entleert u. s. f.

Die Ausbeute betrug nach dem früheren Verfahren gewöhnlich 55 Proc., während man mit diesen Oefen regelmäßig 68 Proc. erhält. Bei Anwendung besserer Kohlen (Fettkohlen von Lüttich) sogar 80 bis 82 Proc.

Fig. 910.



Bei Knab's Ofen*) treten die Gase aus den einzelnen Abtheilungen in ein gemeinschaftliches Rohr, aus diesem in zwei große mit Kohks gefüllte Blechtonnen, wo sich fast das ganze ammoniakalische Wasser absetzt. Hierauf ziehen sie in ein Röhrensystem, aus welchem von Zeit zu Zeit verticale Röhren in Wasserbehälter führen, in welchen sich dann der Rest von Theer und ammoniakalischem Wasser absetzt. Hierauf ziehen die Gase wieder zu den Oefen unter deren Sohle zurück, wo sie sich auf einem mit glühenden Kohks versehenen Roste entzünden, die Sohle und Seitenwände erhitzen und dann in die Esse gelangen.

Von allen den vorhergehenden Oefen ist der vom Ingenieur Powels in der Dubochet'schen Gasanstalt zu Paris erfundene Ofen gänzlich abweichend. Er besteht aus einem geneigt liegenden Verkohlungsraum, der durch Verbrennung der Gase geheizt wird, und aus einem mit diesem in Verbindung stehenden Kühlraum. Bei Dutweiler in der Kohksfabrik der Veuve de Wendel sind 100 solcher Oefen erbaut und seit 1854 in Betrieb**).

Fig. 910 stellt den Längendurchschnitt eines Dubochet'schen Kohksofens dar. Derselbe besteht aus dem Destillirofen *A* und dem Abkühlungsofen *B*. Die Sohlen beider Oefen liegen in einer stetigen geneigten Kreiscurve von 142 Wiener Fuß Radius, welche am oberen Ende des Destillirofens 52 Grad, am unteren Ende des Abkühlofens 30 Grad gegen den Horizont ansteigt. Die lichte Breite beider Räume beträgt 6,3 Wiener Fuß und die lichte Höhe normal gemessen bis zu den Kämpfern der Gewölbe 23,5 Wiener Zoll.

Der Destillirofen ist mit einem scheitrechten Gewölbe aus feuerfesten Steinen geschlossen. Die untere Oeffnung ist mit einer kreisförmig gebogenen gußeisernen Thür *a* versehen, welche mit feuerfesten Steinen verkleidet ist. Beim Aufheben dreht sie sich mittelst zweier Arme um die Bolzen der Ständer *b*. Eine ähnliche, aber horizontale Thür schließt die obere Oeffnung des Destillirraumes ab und läßt sich mittelst des daran befindlichen verticalen Hebels leicht aufklappen.

Nahe der oberen Oeffnung im Scheitel des Gewölbes befindet sich ein kurzer runder Canal *d*, welcher mittelst eines halbkreisförmig gebogenen gußeisernen Rohres mit dem Canal *h* in Verbindung steht, welcher letzterer in die Mitte des quer über dem Gewölbe liegenden horizontalen Canals *i* einmündet. Der Canal *i* verlängert sich zu beiden Seiten über die innere Flucht der Seitenwände des Ofens hinaus, so daß er innerhalb der Seitenmauern in zwei Schornsteinen *k* abwärts ge-

*) Polyt. Centralbl. 1863, 317; Dingler's Journ. 154, 97; Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1862, 9, 294.

**) Berl. Zeitschr. f. Bauwesen 1855; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1856; Dingler's Journ. 142, 414; Berggeist 1861, Nr. 69.

führt werden kann, wie dies die punktirte Linie in Fig. 910 angiebt.

Unterhalb der Ofensohle münden diese beiden Schornsteine in einen durch die ganze Breite des Ofens gehenden Quercanal *l*. In dessen Decke befinden sich sieben Oeffnungen gleichmäßig in der ganzen Ofenbreite vertheilt. Communicirend mit ihnen und nach derselben Eintheilung laufen unter der Sohle des Ofens sieben Canäle hin und dehnen sich auf die ganze Länge des Destillirraumes nach oben und nach unten aus. Oben sind sie geschlossen, unten jedoch am Ende der Sohle ist das ganze Canalsystem rückwärts gekröpft und schließlich in einen Quercanal vereinigt, dessen Sohle in der Mitte eine Oeffnung hat, wodurch die Verbindung mit dem längs der ganzen Ofenreihe hinlaufenden Canal *n* entsteht. Für je 50 Oefen ist ein eigener Feuercanal *n* vorhanden, dessen Querschnitt in dem Maße continuirlich wächst, als er von dem Ende der Ofenreihe gegen den Schornstein hin mehr und mehr Oefen aufnimmt. Dieses Wachsen ist durch Vertiefung der Sohle bewirkt, und es mißt die Höhe des Canals *n* unmittelbar vor dem Schornstein 7,5 Wiener Fuß. Für sämmtliche in einer fortlaufenden Reihe gelegene Oefen sind also zwei Feuercanäle vorhanden, die sich in Mitte der Ofenreihe unter einem rechten Winkel umbiegen und in einem gemeinschaftlichen Schornsteine vereinigen.

Der Schornstein hat eine Höhe von 159 Wiener Fuß und an der oberen Mündung eine lichte Oeffnung von 6,3 Fuß. Unterhalb des Quercanals *l* im Mittel des Ofens liegt eine Rostfeuerung *C* mit Aschenfall, welche ihre Flamme in das Canalsystem unter der Ofensohle ergießt. Um die Flamme gleichmäßiger zu vertheilen, ist hier der mittlere der sieben Canäle durch einen als Abweiser dienenden Stein geschlossen. In dem über dem Feuerraume befindlichen übergekragten Mauerwerk sind die Canälchen *m*, welche die Verbindung der sieben Längscanäle mit der atmosphärischen Luft herstellen.

Zwischen dem Destillir- und Abkühlungsofen liegt ein an den Enden der Ofenreihe zugänglicher Gang *o*. Die obere Oeffnung des Kühlofens schließt eine vertical zu bewegende Schieberthür, die untere eine zweiflüglige Thür. Die Uebermauerung des Gewölbes ist abgetreppt und trägt das schräge Schienengleis für einen beweglichen Krahn.

Ueber dem Gange *o* verbindet ein System aus Gußstücken beide Oefen auf folgende Weise: Ein Rahmen faßt die Oeffnung des Kühlofens ein, ein zweiter Rahmen liegt in der Fläche der Ofensohle über dem Gange. Bündig mit der inneren Flucht der Seitenmauern schließen sich zwei Seitenwangen an, welche in der Höhe des Destillirofengewölbes durch eine Querplatte verbunden sind, gegen die sich das Gewölbe stützt. Diese Gußstücke sind durch Schraubenbolzen fest verbunden und durch die Verstärkungsrippen im Mauerwerk befestigt. Hinter den Wangen sind die Mauern des Kühl- und Destillirraumes in der ganzen Stärke durchgeführt und ruhen auf einem flachen Bogen, der über den Gang *o* in der Höhe und in der Neigung des schrägen Rahmens gespannt ist. Durch diese Anordnung wird einerseits die ununterbrochene Fläche der Seitenwände und der Sohle der beiden Oefen hergestellt, andererseits der Schub des Destillirofens auf die Seitenwände des Kühlofens zurückgeführt. Den schrägen Rahmen in der Fläche der Sohle schließt eine nach unten sich öffnende Thür bündig ab. Sie wird in ihrem Verschluß durch eine in eingemauerten Lagern haftende, mit einem Sperrrade versehene Winde gestützt.

Das Verfahren beim Betriebe des Ofens ist folgendes:

Beim allerersten Beginn wird der Ofen angewärmt, indem auf dem Roste *C* ein hinlänglich starkes Steinkohlenfeuer so lange unterhalten wird, bis im Destillationsraume Rothglühhitze vorhanden ist. Alsdann füllt man den Destillirofen *A* durch die Thür bis oben hin mit Kohlen an, läßt jedoch die Oeffnung *d* frei, indem man davor mit einem Spaten eine Vertiefung bildet. Das Füllen geschieht aus Kohlenwagen, welche auf einer Eisenbahn *e* über dem Ofenmauerwerke zugeführt werden. Die eingestürzten Kohlen fangen in Berührung mit den glühenden Ofenwänden sogleich Gase zu entwickeln an, welche innerhalb der Zwischenräume der Kohlen in die Höhe steigen, sich im obersten Theile ansammeln und durch die Oeffnung *d* entweichen. Von hier aus gelangen sie durch das kurze Gasrohr in den Canal *h*, treten aus diesem aber in die Mitte des Quercanals *i* und theilen sich hier nach rechts und links in zwei Ströme, welche durch die abwärts führenden Schornsteine *k* zu jeder Seite des Ofens in den Quercanal *l* gelangen und diesen in der ganzen Breite des Ofens anfüllen. Bis hierher gelangen die Gase, ohne mit atmosphärischer Luft in Berührung gekommen zu sein. Indem sie nun durch die 7 Oeffnungen über dem Canale *l* in das Canalsystem unter der Ofensäule treten, empfangen sie durch die 7 Canälchen *m* Strahlen atmosphärischer Luft und beginnen sogleich mit großer Lebhaftigkeit zu brennen. Zur Regulirung des Luftzutrittes sind die Canälchen *m* vorn durch gußeiserne Ventile geschlossen. Die Flamme zieht längs der Ofensohle hin und entweicht in den Hauptcanal *n* und längs diesem zur gemeinschaftlichen Esse. Der Verkohkungsproceß geht durch die Heizkraft der Verkohkungsgase von selbst fort; ein ferneres Heizen durch den Heerd ist nicht mehr nöthig; die Heerdthür wird daher sorgfältig verschlossen. Zur Regulirung des Zuges dient der Schieber über dem Canal *o*.

Ist die Verkohkung fast beendet und die Gasentwickelung zu gering, um eine wirksame Heizung zu erzeugen, so isolirt man den Ofen von dem Zuge des Schornsteins durch Schließung des Schiebers über dem Canale *o*, öffnet dagegen den Schieber über dem Canale *p*, durch welchen die Gase in einen benachbarten Ofen entweichen und dadurch dessen Verkohkung begünstigen.

Ein Ofen faßt 6 Wagen à 18. Ctnr. oder im Ganzen 108 Ctnr. Steinkohlen, welche in nicht ganz 3 Tagen verkohlt sind. Man öffnet alsdann mit Hülfe des längs der Ofenreihe verschiebbaren Krahns, nachdem die untere Thür des Kühlofens gehörig geschlossen und abgestützt worden, dessen obere Schieberthür und zieht zuletzt die untere Thür des Destillirofens auf. Die Kohks verlieren dabei ihren Stützpunkt und rutschen mit einem Male in den Kühlraum hinab. Sind die Thüren wieder herabgelassen, so werden die Fugen zwischen

ihnen und dem Rahmen mit Lehmmörtel verstrichen, damit der Luftzutritt und die Verbrennung der Kohks verhindert werde. Da dies von oben der Hitze wegen nur zum Theil möglich ist, so wird die in der Fläche der Ofensohle befindliche schräge Thür mittelst der Winde geöffnet und das Verstreichen der Fugen von dem Gange *o* aus bewirkt.

Hiernach wird der Destillirraum sogleich wieder mit Kohlen geladen und die Verkohkung geht dann in gleicher Weise ununterbrochen fort.

Ein Dubochet'scher Kohksofen auf der de Wendel'schen Anlage kostet circa 2000 Thaler und liefert per Tag 30 Ctnr. Kohks bei einer Ausbeute von 60 Proc. Kohks aus den dortigen Kohlen.

In dem Werke von Geinitz, Fleck und Hartig über die Steinkohlen Deutschlands Bd. II. S. 359 ff. werden nachstehende Verkohkungsmethoden näher beschrieben: in Meilern, in Backöfen mit ungeregeltem Luftzutritt, in Oefen mit geregeltem Luftzutritt ohne Benutzung der Verkohkungsgase, in Oefen mit geregeltem Luftzutritt und Benutzung der Verkohkungsgase zur Dampfkesselheizung und zum Kohksofenbetrieb, sowie in Oefen mit geregeltem Luftzutritt und Condensationsvorrichtungen für Theerdämpfe und Theerwasser.

Kohksausbringen. Das Ausbringen an Kohks wechselt nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kohle, nach dem langsameren oder rascheren Gang der Verkohkung und der Verkohkungsmethode, so daß nicht selten bei Kohlen von derselben Grube größere Abweichungen vorkommen können. Bei Versuchen im Kleinen (die Verkohkung im Großen giebt weniger) bringt man durchschnittlich 60 bis 70 Proc., zuweilen aber nur 50 und höchstens bis 80 Proc. aus. Ein rasches Feuer soll nach Schrötter 2 bis 3 Proc. mehr geben, als ein langsameres. Nach Karsten liefern:

	Asche.		Kohks.	
Sandkohlen mit	1,6 bis 29	Proc.	59 bis 70	Proc.
Sinterkohlen „	0,6 „ 23	„	58 „ 78	„
Backkohlen „	0,15 „ 27,7	„	51 „ 86	„
Anthracite „	0,6 „ 20	„	72 „ 96	„

Nicht immer geben Backkohlen mehr Kohks als Sand- und Sinterkohlen, meist nur bei annähernd gleichem Kohlenstoffgehalt.

Daß man im Kleinen 5 bis 10, zuweilen bis 20 Proc. mehr Kohks erhält als im Großen, hat seinen Grund darin, daß man Temperatur und Luftzutritt mehr in der Gewalt hat und die Destillationsproducte nicht längere Zeit mit schon entstandenem Kohlenstoff in Berührung bleiben, welcher sonst durch die glühenden Gase und Dämpfe noch theilweise vergast wird. Aus letzterer Ursache giebt die Rückwärtsdestillation, bei welcher Gase und Dämpfe unter schon gebildete glühende Kohks streichen, nach den Versuchen von Bunsen und Playfair einige Procent Kohks weniger als die Vorwärtsdestillation (S. 357).

Dem Volum nach pflegen in Oefen 8 bis 10 Proc. Kohks weniger als in Meilern zu erfolgen, welche letzteren weniger dichte und feste Kohks liefern als erstere. Von Backkohlen bringt man in Meilern bis 110 bis 120 Proc. dem Volum nach aus, während Sinterkohlen ihr Volum wenig ändern und Sandkohlen zuweilen bis 10 Proc. davon verlieren. Je mehr die Kohlen im Feuer erweichen, um so weniger feste und dichte Kohks von schaumiger Beschaffenheit und zu größeren Stücken zusammengebacken erfolgen. Ein und dieselbe Kohle giebt einen um so dichteren Kohks, je länger eine höhere Temperatur einwirkt und je größer der Druck dabei. Bei zu lange wirkender Temperatur (über 45 bis 48 Stunden) wird der bereits gebildete Kohks durch die aufsteigenden flüchtigen Producte noch theilweise vergast und das Ausbringen sinkt. Dabei setzen kohlenstoffreiche flüchtige Producte, z. B. ölbildendes Gas, einen Theil ihres Kohlenstoffs auf den Kohks theils in warzenförmigen, nicht porösen matten tiefschwarzen Partien oder in dessen durch Aufblähung entstandenen Hohlräumen, wohl röhren- oder haarförmige Gebilde hervorbringend, ab.

Eigenschaften der Kohks. Je nach der Qualität der Kohlen und der angewendeten Verkohkungsmethode sind die Kohks großblasig bis dicht, bald weich und mürbe, bald hart und fest, bald dunkelgrau, matt und ohne Glanz, bald silbergrau und lebhaft metallisch glänzend, bei einem Schwefelgehalt wohl mit Regenbogenfarben. Dieselben bilden bald unregelmäßige größere und kleinere Klumpen, bald zeigen sie ein stängliges Gefüge.

Zusammensetzung der Kohks. Neben dem Aschen- und einem hygroskopischen Wassergehalt finden sich in den Kohks je nach dem Verkohkungsverfahren variable Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff, wie nachstehende Analysen ergeben:

Kohks von	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst. und Stickst.	Asche.	Hygrosk. Wasser.	Beobachter.
Stockton	93,0	0,2	7,3	0,7	—	Baer.
Hunwick	93,04	0,26	1,61	5,09	—	„
Faustaflötz ..	87,82	1,43	+ S = 5,14	5,61	4,96	„
Gersanoflötz .	90,01	1,46	+ S = 6,30	2,23	5,88	„
Saar	83,0	1,9	2,9	8,2	3,9	Faihst.
Ruhr	82,9	0,9	3,0	9,3	3,8	„
Mons	91,30	0,33	2,12	6,21	—	Marsilly.
„	91,59	0,47	2,05	5,89	—	„
Stockheim ..	54,22	0,64	4,2 S = 4,7	36,2	—	Stölzl.

Der Aschengehalt guter Kohks beträgt 6 bis 8 Proc., schwankt aber zwischen 1 und 30 Proc. Kohks mit mehr als 12 Proc. Asche gehören zu den schlechteren. Von den Mitteln zur möglichsten Entfernung des Schwefelgehaltes ist bereits (S. 333) die Rede gewesen. Völlig trockne Kohks absorbiren aus der Luft bei gewöhnlicher Temperatur 1 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Feuchtigkeit, kommen aber im Handel in Folge des Ablöschens durch Wasser mit einem Wassergehalt bis zu 20 Proc. vor, was beim Ankauf der Kohks dem Gewichte nach von Einfluß ist. Mit gehöriger Vorsicht abgelöschte Kohks sollen nach Marsilly 2 bis 3, höchstens 5 bis 6 Proc. Wasser enthalten.

Wärmeeffect der Kohks. Der theoretische Wärmeeffect der Kohks ist nach Scheerer folgender:

			C = 1.		
			Absol.	Specif.	Pyrom. Wärme-Effect.
Kohks	mit 10 Proc. Wasser	und 5 Proc. Asche	0,84	—	2300° C.
„	„ 5 „ „	„ 3 „ „	0,92	—	2400° C.
„	ohne — „ „	mit 3 „ „	0,97	—	2450° C.
Backkohks	„ — „ „	„ 5 „ „	—	0,33	—
Sinterkohks	„ — „ „	„ 5 „ „	—	0,41	—
Sandkohks	„ — „ „	„ 5 „ „	—	0,46	—

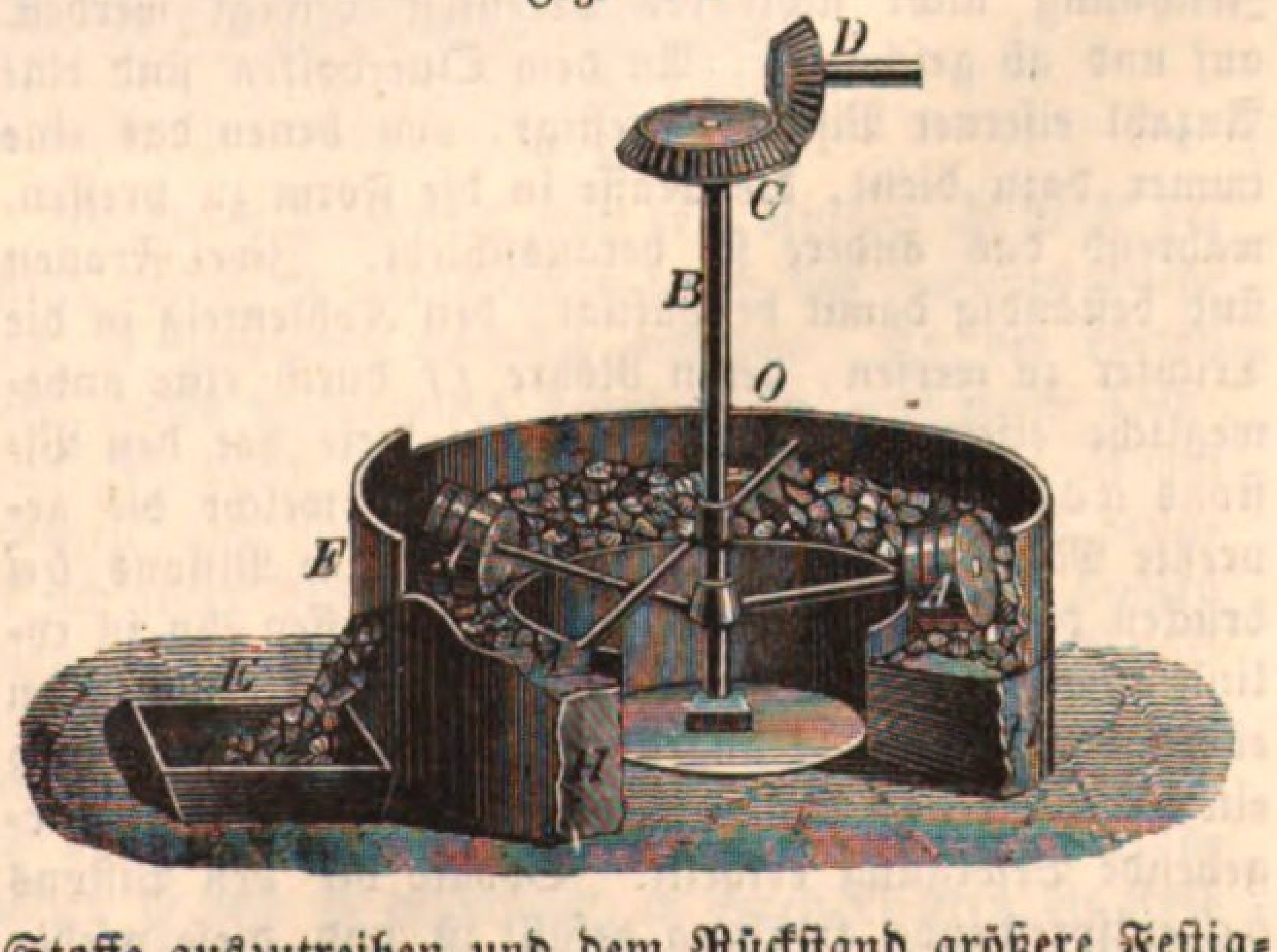
Nach Berthier reducirten französische Kohks 22 bis 28,5 Th. Blei und erwärmten 50,3 bis 65,6 Th. Wasser von 0 bis 100° C. Nach Brix verdampften ungetrocknete Kohks 7,34, getrocknete 7,81 Pfd. Wasser.

IX. Künstliche Brennstoffe (Briquettes).*) Obgleich eine sehr große Menge Kohlenklein zur Fabrikation der Kohks verwendet wird, so fällt doch noch viel davon auf den Gruben ab, welches nur zu verhältnißmäßig geringem Preise verwerthet werden kann; beim Ziehen und Löschen der Kohks zerbricht ein Theil derselben und zerfällt zu feinem Pulver, welches als ganz nutzlos bei Seite geworfen oder höchstens mit stark backenden Kohlen wieder in den Ofen zurückgegeben wird. Bei der Verkohlung des Holzes und des Torfs, beim Lagern der Kohlen findet viel Abgang Statt; in den Gewerken sammeln sich eine Masse Stoffe, Sägespäne, gebrauchte Lohe, extrahirte Farbhölzer u. s. w. an, die sämmtlich ein vortreffliches Brennmaterial liefern, wenn sie in compacten Zustand versetzt werden. Im Auslande, namentlich in England und Frankreich, hat man schon seit langer Zeit sein Augenmerk darauf gerichtet und viele verschiedene Verfahrungsweisen zur Fabrikation angegeben, in jedem englischen Kohlenberichte stehen die Patent-Brennstoffe neben den Kohlen und haben häufig einen höheren Preis als diese. In Deutschland existiren nur wenige derartige Unternehmen, obgleich es doch sicher in vielen Fällen lohnend sein würde, die Förderkohlen, von denen viele sehr bröcklich sind und leicht zu Grus zerfallen, zuerst durch ein Rätterwerk zu scheiden, die Stück- und Nußkohlen zu hohem Preise, den jeder Consument gern dafür bezahlen wird, in den Handel zu bringen und das Kohlenklein in ein künstliches Brennmaterial zu verwandeln. Diesem kann durch richtige Behandlung jede beliebige Form gegeben werden, so daß es sich beim Transport leicht verpacken läßt und weniger Raum einnimmt als Kohlen, wodurch es namentlich für die Dampfschifffahrt sehr wichtig wird. Bei dem immer bedeutender werdenden Betriebe unserer Kohlenwerke, von denen ja in Westphalen und den Rheinlanden fast wöchentlich neue entstehen, hat der Gegenstand größere Bedeutung erlangt und eine Beschreibung der wichtigsten dazu dienenden Apparate möge hier folgen.

Anfangs begnügte man sich damit, das Kohlenklein mit Lehmwasser zu vermischen, dieses durch einen Arbeiter tüchtig durcharbeiten zu lassen und dann mit der Hand Ziegel daraus zu formen, indem die Masse in eine Form gestrichen und durch einen Schlag mehr oder weniger comprimirt wurde; nach dem Trocknen an der Luft war sie dann zum Verbrennen bereit. Noch heute wendet man dieses Verfahren an vielen Orten von Frankreich an und bildet namentlich aus dem Abfalle der Torfkohle einen Brennstoff, der unter dem Namen Briquettes in Paris sehr bekannt ist. Ein Arbeiter kann auf diese Weise ungefähr 700 bis 800 Stück solche Ziegel von 6 Zoll Länge und 2 Zoll Stärke liefern, eine Quantität, die aber im Vergleich zu den Massen der Abfälle fast nichtssagend ist. Man construirte daher mancherlei Maschinen und wählte verschiedene Bindemittel, unter denen jetzt Gastheer und Pech obenan stehen. Die Kohlen und sonstigen Substanzen werden in der Wärme damit vermischt, dann noch heiß einem starken Druck unterworfen und darauf entweder unmittelbar in Gebrauch genommen oder vorher verkohkt. Die verschiedenen Patente von Sunderland, Oram, Geary, Bonneville, Stirling u. s. w. behandeln alle denselben Gegenstand, sie wenden entweder nur Theer oder nur Thon und Lehm oder ein Gemenge von beiden an. Weschniakoff in Petersburg brachte vor mehreren Jahren einen Brennstoff unter dem Namen Carbolein in den Handel, welcher aus Steinkohlenklein bestand, das mit fettem Oele gemischt und dann zwischen hydraulischen Pressen einem bedeutenden Druck ausgesetzt wurde; es wurde dadurch fest und hielt ungefähr 7 Proc. des Fettes zurück. Bei jetzigen Fettpreisen würde dieses Verfahren nicht mehr rentiren.

In den Figuren 911 bis 913 ist der von Popelain Ducarre erfundene und von Payen und Ebelmen beschriebene Apparat dargestellt. Er ist namentlich zur Verwerthung von Holzkohlenlösche, Torfkohlenabfall und gebrauchter Lohe unter Zusatz von Theer und Pech bestimmt. Die Substanzen werden zuerst innig gemischt, dann in Formen gepreßt und darauf in geschlossenen Gefäßen verkohlt, um sämmtliche flüchtige

Fig. 911.



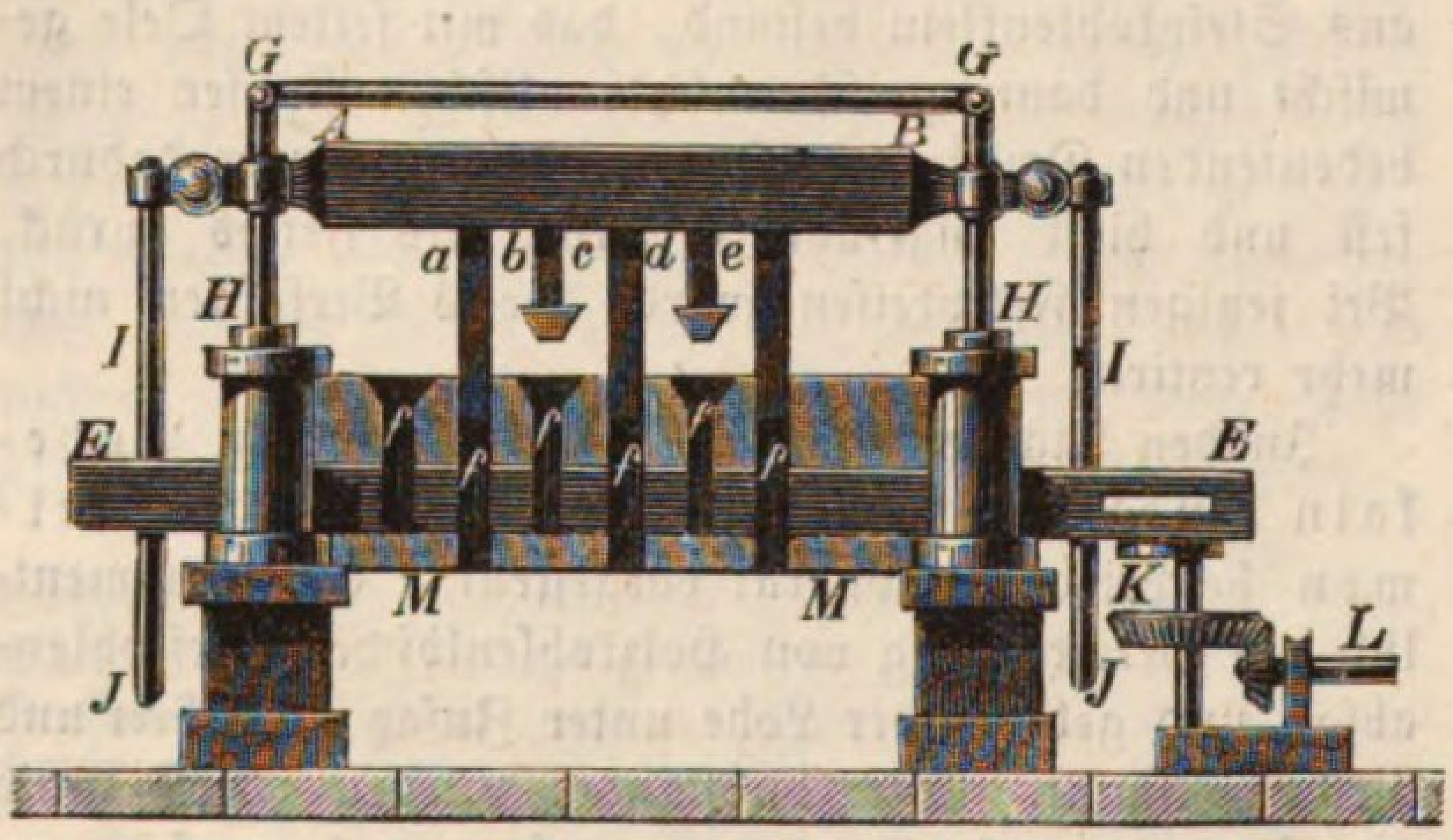
Stoffe auszutreiben und dem Rückstand größere Festigkeit zu geben. Die Mischung findet in einem Mühlwerk Statt, welches in Fig. 911 gezeichnet ist. Es be-

*) Oppler, Fabrikation künstlicher Brennstoffe, Berlin 1864; Geinitz, Fleck u. Hartig l. c. 2, 401.

steht aus zwei gußeisernen, cannelirten Walzen AA', welche an der Welle B befestigt sind. Diese ruht unten in einer Büchse und trägt oben ein Winkelrad C, in welches das Rad D eingreift und dadurch die Welle in Umdrehung versetzt. Zwischen den beiden Walzen befindet sich der Schaber O und der Pflug M; ersterer lockert die durch eine Walze zusammengeballte Masse wieder auf, um sie durch die zweite nochmals durchkneten zu lassen, der letztere schiebt die Substanz durch die Oeffnung F in den Kasten E. Ein Arbeiter ist stets damit beschäftigt, frisches Material vor die Walzen zu werfen, ein anderer schafft das fertig Gewordene fort. Die Verhältnisse, in denen man die Substanzen verwendet, variiren natürlich nach ihrer Beschaffenheit; bei Torf- und Holzkohle nimmt man auf 100 Th. 30 Th. Theer; ersetzt man einen Theil der Kohle durch Holz, so gebraucht man eine entsprechend geringere Menge Theer. Ein solches Mühlwerk schafft in 54 Stunden durchschnittlich 1000 Cubikfuß Masse und erfordert nur eine Pferdekraft. Der Erfinder verkohlt eine große Quantität Reisig und werthloses Holz, um die Kohle seiner Mischung zuzusetzen; in diesem Falle geschieht dann auch die völlige Zerkleinerung durch die Mühle.

Zum Formen dient der Fig. 912 dargestellte Apparat. Ein starker hölzerner Querbalken AB wird

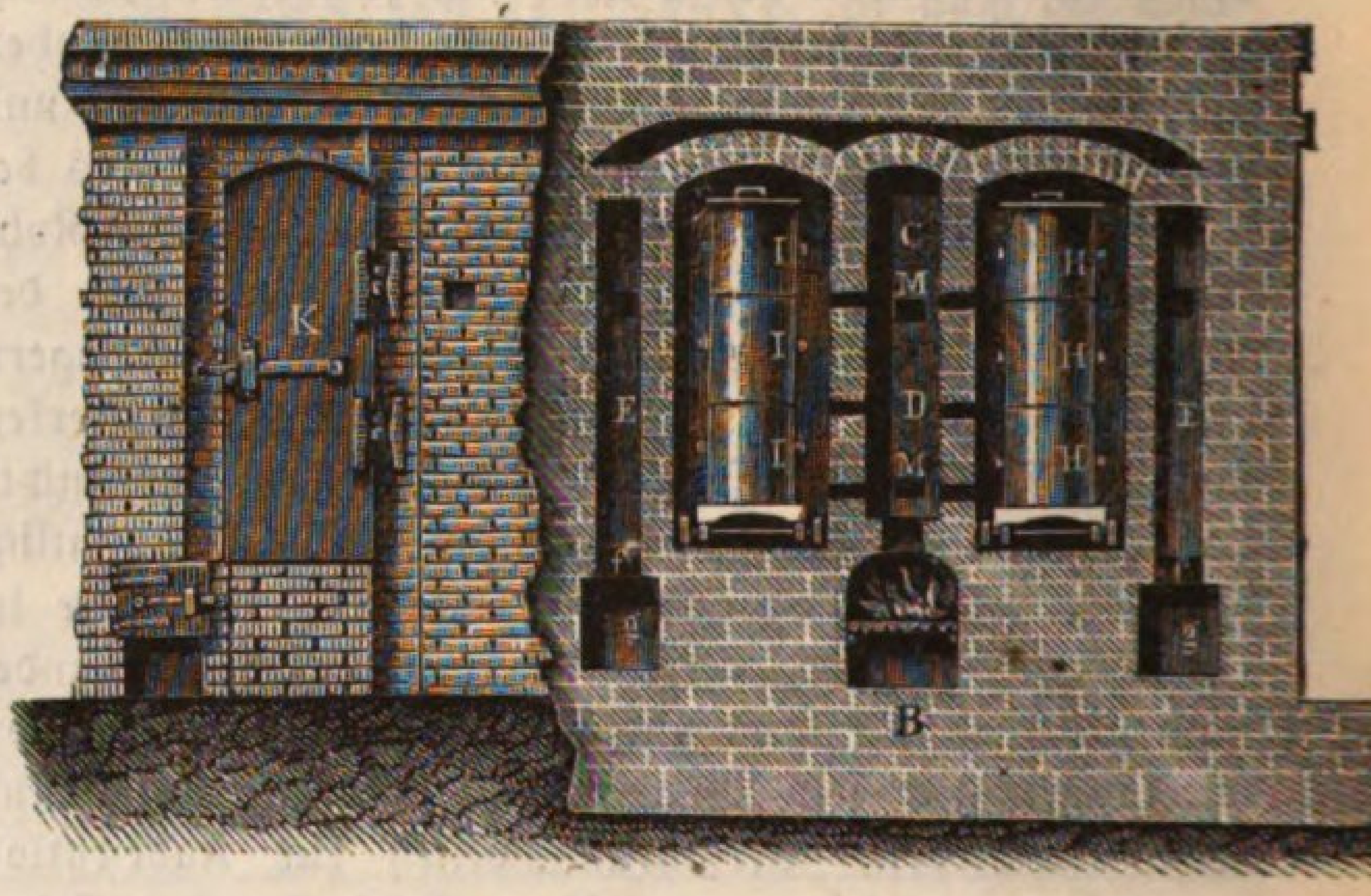
Fig. 912.



durch die Stangen II, welche in eisernen Ringen auf den Säulen GH gleiten und durch ein in unserer Zeichnung nicht sichtbares Excentrik bewegt werden, auf und ab geschoben. An dem Querbalken sind eine Anzahl eiserner Pistons befestigt, von denen das eine immer dazu dient, die Masse in die Form zu pressen, während das andere sie herausschiebt. Zwei Frauen sind beständig damit beschäftigt, den Kohlenteig in die Trichter zu werfen, deren Röhre ff durch eine unbewegliche eiserne Platte MM geht; diese hat den Pistons ace entsprechende Löcher, durch welche die gepreßte Masse hinausgeschoben wird. Die Pistons bd drücken den Teig in die Trichter und pressen ihn in cylindrische Höhlungen hinab, welche in dem beweglichen eisernen Klotze EE angebracht sind. E wird durch ein Excentrik und das Getriebe KL eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt. Sobald die den Pistons bd entsprechende Höhlung gefüllt ist und diese wieder in die Höhe gehen, verschiebt sich der Klotz, so daß die gefüllten Cylinder unter die Pistons ace kommen. Indem der Balken AB dann wieder niedergeht, drücken die Pistons ace die fertigen Cylinder heraus, während bd von Neuem einfüllen. Jeder Schlag dauert 2 Secunden, dadurch werden 4 Cylinder gefüllt und eben so viel entleert; diese werden durch zwei Frauen aufgefangen und in Körbe gelegt, in denen sie 36 bis 48 Stunden lang an einem luftigen Orte stehen bleiben. Zum Betriebe ist eine Maschine von 6 Pferdekraft erforderlich und zwei solche Apparate formen so viel wie die Mühle mischt.

Die Verkohlung geschieht in einer Art Muffelofen, der in Fig. 913 theils im Durchschnitt, theils in vorderer Ansicht gezeichnet ist. Die Wände der Muffeln sind $4\frac{1}{2}$ Zoll stark, aus besten feuerfesten Steinen gemauert.

Fig. 913.



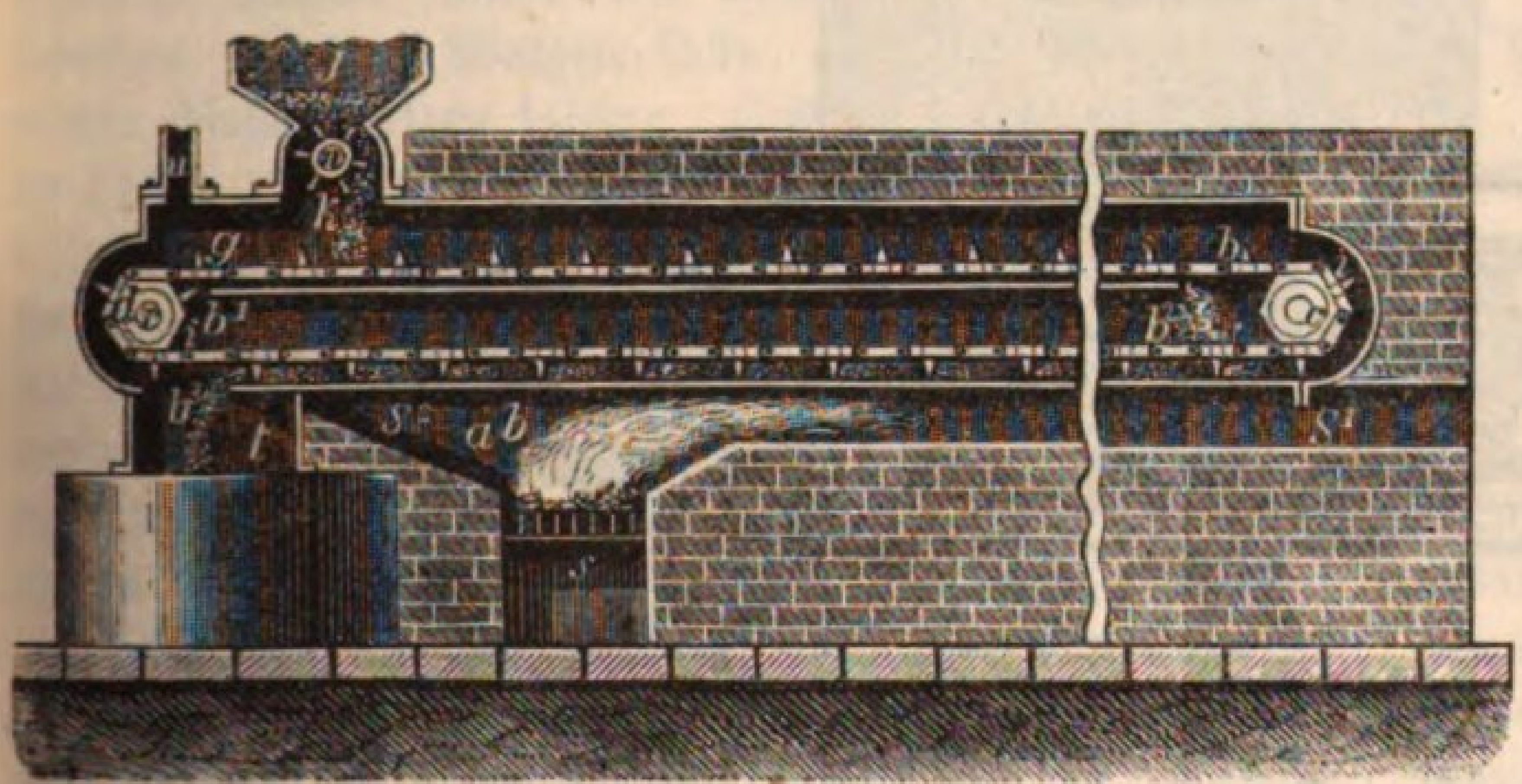
Das bei B brennende Feuer dient dazu, um zwei derselben zu gleicher Zeit zu erhitzen. Der Zug CD vertheilt die Hitze rund um die beiden Muffeln, die Verbrennungsproducte gelangen durch die Fortsetzung des Zuges E durch die Oeffnung f in den Fuchs g und können dann noch benutzt werden, um Dampfkessel zu heizen. Die geformten Cylinder werden in eiserne Kasten IH senkrecht neben und je zwei über einander gestellt. Die Kasten sind so construirt, daß der obere zugleich als Deckel für den unteren dient; sie stehen zu drei über einander auf einem kleinen Waggon, der auf einem Schienengleise durch die luftdicht verschließbare Thür K in die Muffel gefahren wird. Die durch Verflüchtigung und Verkohlung des Theers gebildeten Gase entweichen durch die Fugen der Kasten, gelangen durch die kleinen Seitenöffnungen in den Zug CD und werden dort verbrannt, indem man von Zeit zu Zeit die Löcher M öffnet und eine dazu erforderliche Menge Luft zutreten läßt. Durch die Verbrennung dieser Producte wird bedeutend an Feuermaterial gespart. Die Verkohlung ist beendigt, sobald die Kasten dunkelroth glühend geworden sind, und dabei keine brennbaren Gase mehr aus den Seitenöffnungen entweichen; gewöhnlich sind dazu 12 Stunden erforderlich. Die Thüren werden dann geöffnet, die Wagen mit den Kasten herausgezogen und sofort neugefüllte Wagen hineingeschoben, während ein anderer Arbeiter damit beschäftigt ist, alle Fugen der noch glühenden Kasten mit Lehm und Thon

luftdicht zu lutiren. Nach ungefähr 8 Stunden sind die Kohlen so weit abgekühlt, daß die Kasten entleert und wieder neu beschickt werden können.

Die Staubkohlen, welche in der Hitze gut backen, können auch ohne jedes Bindemittel in feste Form gebracht werden. Hierauf beruht **Bessemer's** Verfahren zur Fabrikation seines Patentbrennstoffes. Sein Apparat ist in Fig. 914 bis 917 dargestellt.

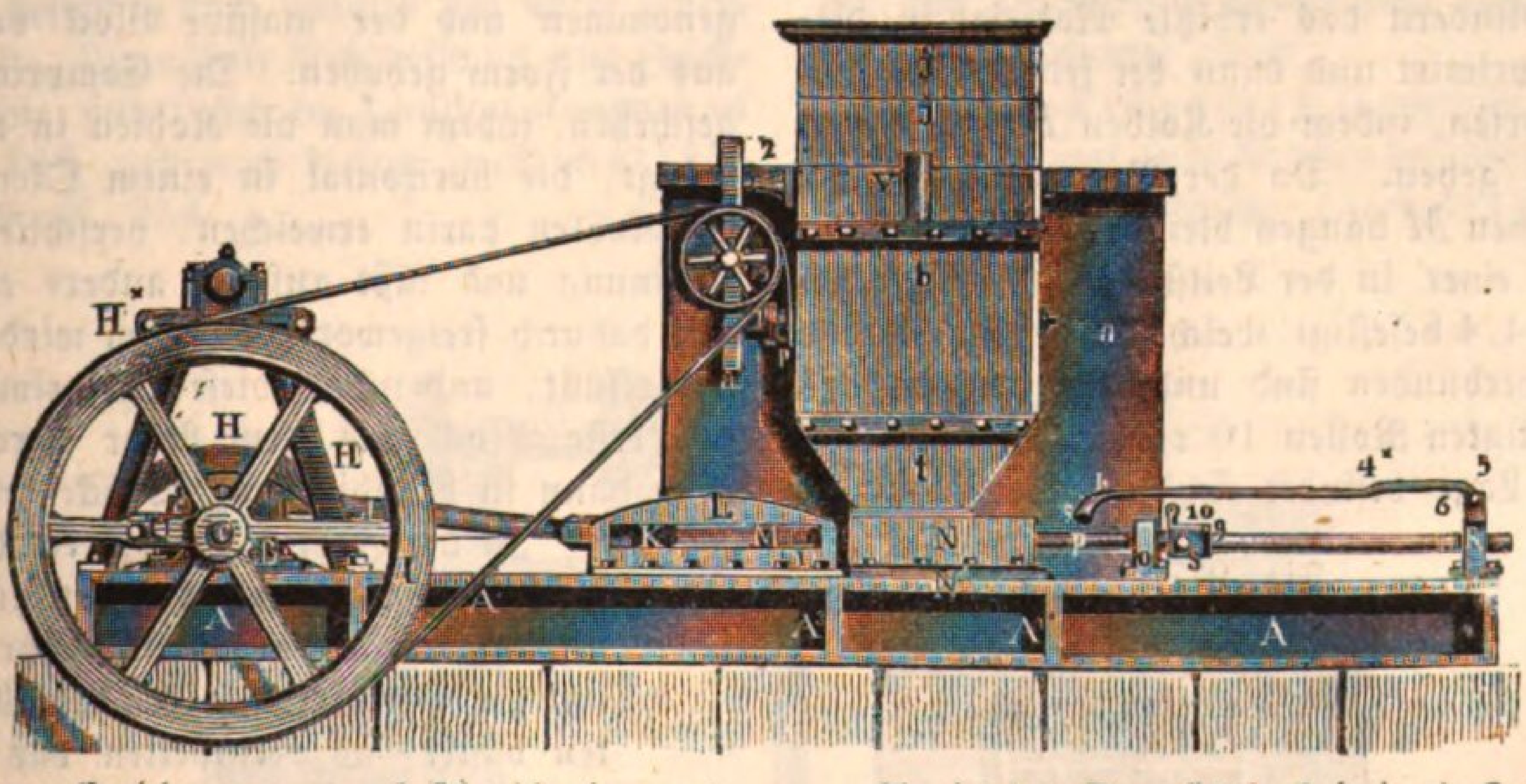
In dem Ofen *a* (Fig. 914) ist die rectanguläre 30 Fuß lange Retorte befestigt. Dieselbe besteht aus drei

Fig. 914.



durch Flanschen mit einander vereinigten Stücken. Das eine Ende dieser Retorte ragt aus dem Ofen hervor und hängt über einem Theile des Preßapparats. Die Retorte ist mit einer Scheidwand *b'* versehen, welche sich beinahe durch ihre ganze Länge und zwar in einer die polygonalen Trommeln *c* und *d* tangirenden Richtung erstreckt. Ueber die letzteren gehen zwei endlose Ketten, welche durch breite Eisenplatten mit einander verbunden sind. Die äußere Kante der Platte *g* ist schräg geformt und bildet eine Art Schabevorrichtung. Die polygonalen Trommeln sind mit Hervorragungen *i* versehen, welche zwischen die Kettenglieder eingreifen. An der oberen Seite der Retorte ist ein zur Aufnahme der Steinkohlen dienender Rumpf *j* befestigt, dessen unterer Theil sich genau an die Schaufeln der Zuführwalze *k* schließt. Die Achse *r* der Trommel *d* tritt durch eine Stopfbüchse aus der Retorte. Die Wirkungsweise dieses Theils des Apparats ist folgende: Die Hitze des in *s* brennenden Feuers streift der Länge nach unter der Retorte hin und verläßt den Apparat an dem offnen Ende *s'* des Feuercanals, wo sie noch zur Dampferzeugung, um Triebkraft zu gewinnen, verwendet werden kann. Wenn die Retorte die Rothglühhitze beinahe erreicht hat, wird die Zuführwalze in Bewegung gesetzt. Alsbald fällt die Kohle auf die Scheidewand *b'* zwischen die Schabeisen und wird durch die letzteren gegen das Ende b^2 der Scheidewand fortbewegt, wo sie auf den heißen Boden der Retorte abermals zwischen die Schabeisen fällt und durch diese längs dem Boden der Retorte zurückgeführt wird. In weichem Zustande kommt die Steinkohle an der Oeffnung b^3 an und fällt in

Fig. 915.



den Behälter *t*, wo sie die nun zu beschreibende weitere Behandlung erfährt.

Das Gestell *A* des Preßapparats ist ein durch Rippen und Flanschen gehörig verstärkter rectangulärer Kasten. An die obere Flansche dieses Kastens sind die Zapfenlager *B* geschraubt, welche die starke Kurbelachse *C* aufnehmen. Die Kurbel wird durch die auf sie wirkende Kolbenstange des oscillirenden Dampfcylinders *F* in Rotation gesetzt. Letzterer ist zwischen dem Gestell *H* direct über der Kurbelachse angeordnet. Zur Regulirung der Bewegung dienen die zu beiden Seiten der Kurbelachse angeordneten Schwungräder *II*. Von der nämlichen Kurbel geht eine Lenkstange nach einem Querstück *K*, das an beiden Enden in Führungen *LL* gleitet.

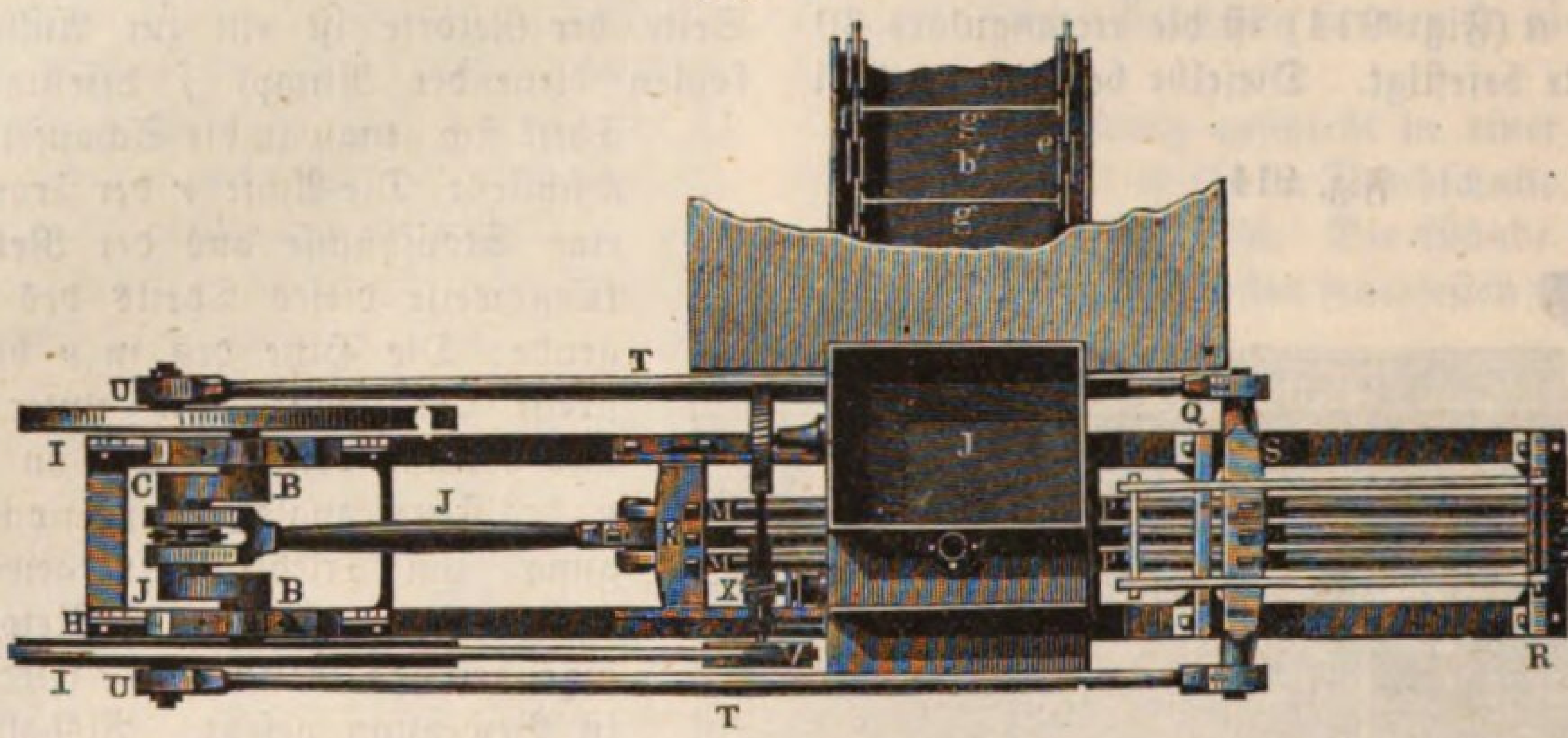
An dieses Querstück sind drei Kolben *MMM* befestigt, welche in cylindrischen durch den massiven Eisenblock *N* gebohrten Löchern arbeiten. An der oberen Seite dieses Eisenblockes befindet sich eine weite Oeffnung *N'*, durch deren unteren Theil die Kolben *M* sich bewegen, und unmittelbar über der Oeffnung *N'* befindet sich jener Behälter, in welchen die erweichten Kohlen fallen. In die cylindrischen Löcher des Blockes *N* tritt von der anderen Seite her noch ein anderes System von Kolben *PPP*, welche dem Kolben *M* entgegenwirken. An die Flansche *A'* des Untergestells sind zwei Führungen *Q* und *R* geschraubt, in deren Löchern die Kolben *P* gleiten, so daß diese, wenn sie aus ihren Cylindern in dem Blocke *N* ganz herausgezogen sind, ohne Schwierigkeit wieder eintreten können. Die Kolben *P*

sind an ein Querstück S befestigt, dessen Enden durch die Lenkstangen T mit den an den Schwungrädern II angebrachten Kurbelzapfen UU verbunden sind. Diese Kurbelzapfen haben gegen die mittlere Kurbel C eine solche Stellung, daß sie mit ihr einen Winkel von 45° bilden.

In Folge dieser Anordnung nähern sich die Kolben abwechselnd und entfernen sich von einander.

Es wurde bereits oben beschrieben, wie die Kohle ihren Weg durch die Retorte nimmt und wie sie in den Behälter geworfen wird. Kette und Zuführwalze werden durch folgende Mittel in Bewegung gesetzt. Von

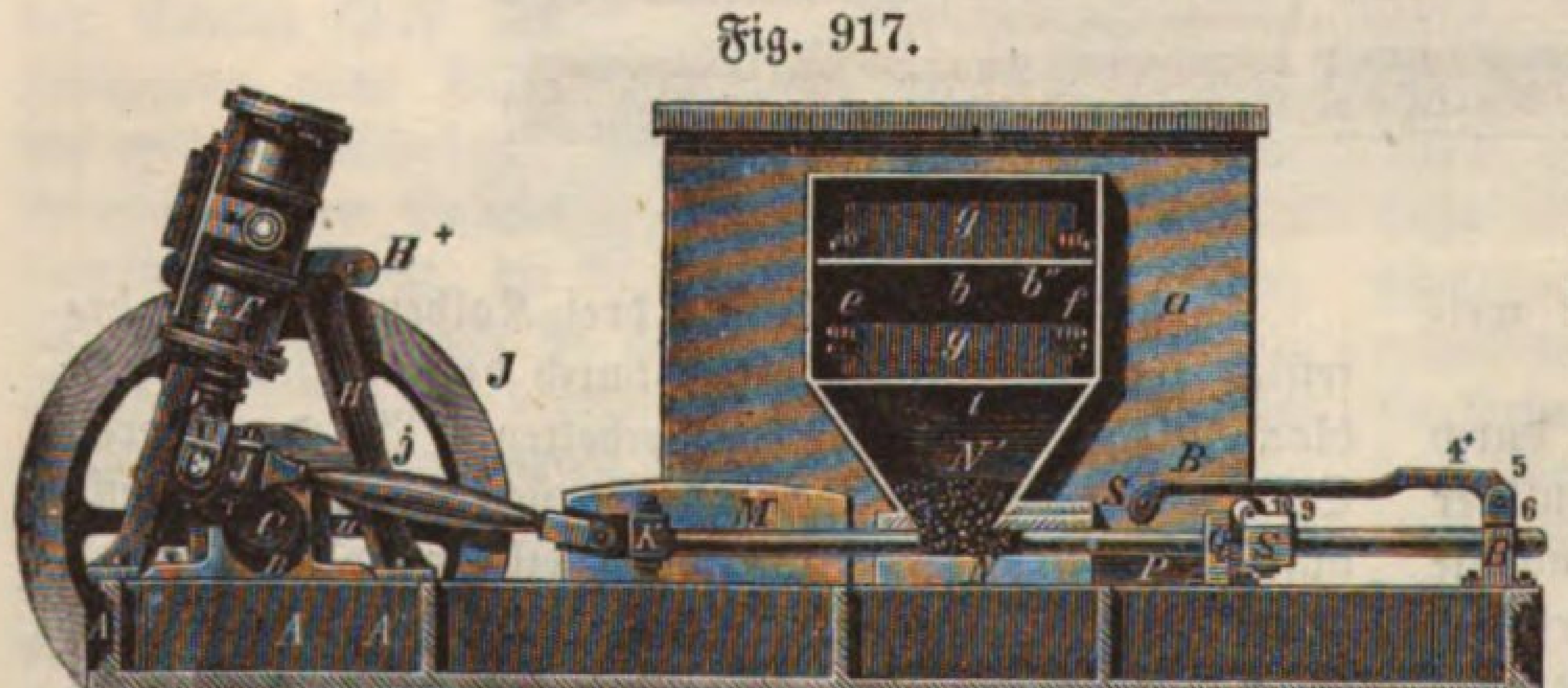
Fig. 916.



einem der Schwungräder I geht ein Treibriemen nach einer Rolle V, auf deren Achse W eine endlose Schraube X angebracht ist, welche in das an der Achse der polygonalen Trommel d befestigte Rad greift.

Auf diese Weise wird die Bewegung des Schwungrades in das Innere der Retorte fortgepflanzt. Indem die Kolben sich abwechselnd nähern und entfernen, fällt aus dem oberen Theile des Apparats durch einen Querschnitt in den Cylindern das erhitzte Material in dieselben, wird comprimirt und dann bei jedem Hub aus der Maschine geworfen, indem die Kolben P zurücktreten und M vorwärts gehen. Da der Brennmaterialblock leicht an dem Kolben M hängen bleibt, so sind, um ihn loszumachen, an einer in der Leitstange R gelagerten Achse 5 die Stäbe 4, 4 befestigt, welche durch eine Stange 8 mit einander verbunden sind und auf den an das Querstück S befestigten Rollen 10 ruhen. In der Fig. 917 dargestellten Lage befindet sich das Verbindungs-

Fig. 917.



stück 8 in einigem Abstande über dem Kolben P. Wenn sich jedoch das Querstück S rückwärts bewegt und das Herausstoßen der Kohlenblöcke durch die Kolben gestattet, so tritt die Rolle über den geneigten Theil der Stangen 4*, worauf diese durch ihr eigenes Gewicht herabsinken, die Stange 8 mit den Kohlenblöcken in Berührung kommt und sie von den Kolbenenden ablöst.

Nach dem Verfahren von **Rees** wird das Kohlenklein in eisernen Kasten, deren zwei lange Seitenwände beweglich sind und durch eiserne Klammern gehalten werden, in einen Ofen gebracht und darin gerade bis zum Erweichen der Kohlen erhitzt. Die halbgeschmolzene Masse wird dann mit dem Kasten unter den Stempel eines Preßwerkes gebracht und dadurch comprimirt. Nach dem Erkalten werden die beiden Seitenwände fortgenommen und der massive Block von Brennmaterial aus der Form gehoben. Die Comprimirung kann auch geschehen, indem man die Kohlen in eine eiserne Röhre bringt, die horizontal in einem Ofen liegt. Sobald die Kohlen darin erweichen, verschließt man die eine Oeffnung und läßt auf die andere ein Piston wirken. Der dadurch freigewordene Raum wird wieder mit Kohlen gefüllt, und indem diese comprimirt werden, wird der erste Block aus dem Rohr herausgeschoben und kann dann in beliebig große Stücke zerschnitten werden.

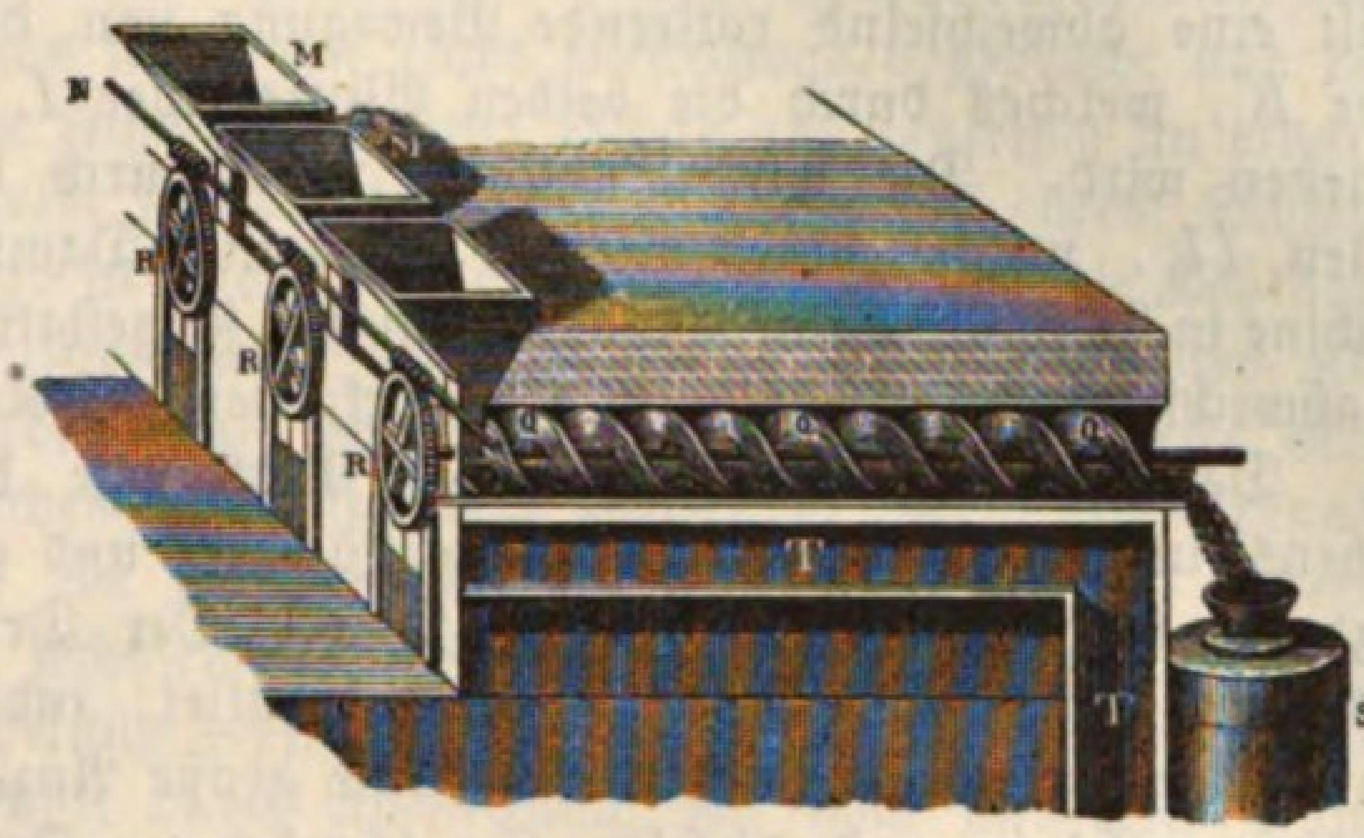
In der Fabrik der Herren **Kurtz**, **Cropper** u. Co. in Liverpool wird ein ausgezeichnet gutes Brennmaterial dargestellt. Ihr Etablissement ist auf die Verwerthung der Abfälle der Gasanstalten basirt, sie verarbeiten das Ammoniakwasser derselben auf Salmiak, wie a. a. O. beschrieben ist, und unterwerfen den Theer in großen Apparaten der Destillation, indem sie diese von unten heizen und zu gleicher Zeit Dampf durchblasen. Es geht dabei ein Gemisch von flüchtigen Oelen über, welches nach dem Rectificiren theils zum Brennen, theils als Schmieröl benutzt werden. In der Retorte bleibt ein Pech zurück, welches nach dem Erkalten erstarrt, es wird daher noch siedend heiß in eine große Cisterne abgelassen und darin zum Gebrauch bewahrt. Das Kohlenklein wird zuerst in einem eisernen geheizten Raum getrocknet, es fällt darauf in einen zweiten Behälter, in welchem es auf ungefähr 175° erhitzt wird, in einem dritten kesselartigen Gefäß wird es endlich mit einer gewissen Menge von dem Pech versetzt

und gelangt, nachdem dieses geschmolzen ist, in den Mischapparat. Dieser besteht aus einem doppelwandigen eisernen Cylinder von 9 bis 10 Fuß Höhe und 5 Fuß Weite: in demselben ist eine Rührvorrichtung, eine eiserne Welle, welche ein System von 6 Zoll breiten, abwärts gekrümmten Messern trägt, die durch ihre Stellung eine Schraube ohne Ende bilden. Der Mantel wird mit Hochdruckdampf gefüllt, die heiße Masse oben eingetragen und dann der Rührapparat in Bewegung gesetzt. Die Kohlen werden dadurch zu gleicher Zeit mit dem geschmolzenen Pech vermischt und abwärts fortbewegt. Unten ist eine Oeffnung angebracht, durch welche der teigartige Inhalt unter ein Mühlwerk mit aufrecht stehenden eisernen Walzen fällt. In der Platte, auf welcher diese Walzen laufen, sind in geringen Abständen Löcher von circa 8 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 6 Zoll Tiefe eingeschnitten, welche unten und an drei Seiten verschlossen, nach oben und nach der Vorderseite aber frei sind, die vordere Oeffnung kann durch eine eiserne Platte verschlossen werden. Die Kohlenmasse schiebt sich vor den Walzen her, füllt die Oeffnungen aus und wird dann durch den Druck der darüber gehenden Walzen stark comprimirt. Ein Arbeiter nimmt darauf die vordere Platte weg und sticht mit einer eigens dazu construirten Schaufel den fertigen Block heraus, der nach dem Erkalten vollkommen fest wird.

Ein ähnlicher Apparat zum Formen ist von Middleton construirt worden. Dieser Mechanismus unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß die mit dem erweichten Brennstoff gefüllten Formen in einem beweglichen Gestell befestigt sind, welches sich unter einem Preßstempel dreht. Die nähere Beschreibung und Zeichnung der Maschine findet sich im London Journal of Arts 1845, S. 249 und nach diesem in Dingler's Polyt. Journ. 49, S. 254.

Nach Wylam's Verfahren werden 4 Th. Kohlenklein und 1 Th. Pech zuerst zusammen gemahlen, dann in der Wärme gemischt und darauf geformt. Die Masse fällt aus der Mühle in einen der Trichter M, Fig. 918, gelangt durch diesen in eine der neben einander liegenden Retorten, welche durch die in dem Zuge T cir-

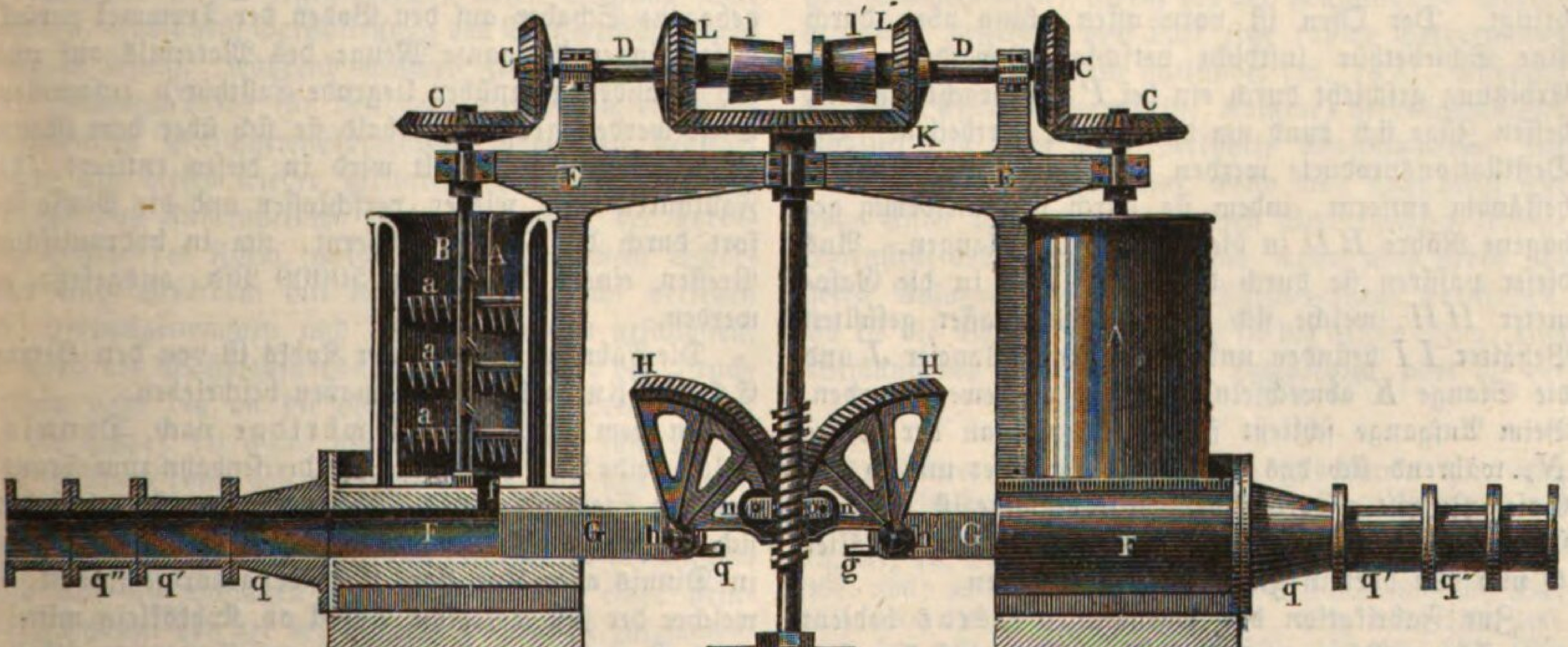
Fig. 918.



culirende heiße Luft erwärmt wird, und wird durch die endlose Schraube Q vermischt und zu gleicher Zeit vorwärts geschoben, bis sie am anderen Ende der Retorte in den Behälter S fällt, der als Reservoir für die Preßmaschine dient. Die Schrauben werden durch die Triebwelle N und die Räder R in Umdrehung versetzt. Die Preßmaschine ist ähnlich wie die Middleton'sche. Zur Verwerthung des Torfmulls bereitet er zuerst ein Gemenge von gleichen Theilen Pech und Kohlenklein, schmilzt es zusammen, mahlt es nach dem Erkalten und mischt dann 60 Th. Torf, 25 Th. Kohlenklein und 25 Th. der gepulverten Masse und läßt dann das Ganze durch den Apparat gehen.

Der von Kingsford construirte in Fig. 919 dargestellte Apparat zum Pressen der Gemenge von Kohlenklein, Torf, Kohlenlösche, Theer und Pech ist eine Com-

Fig. 919.

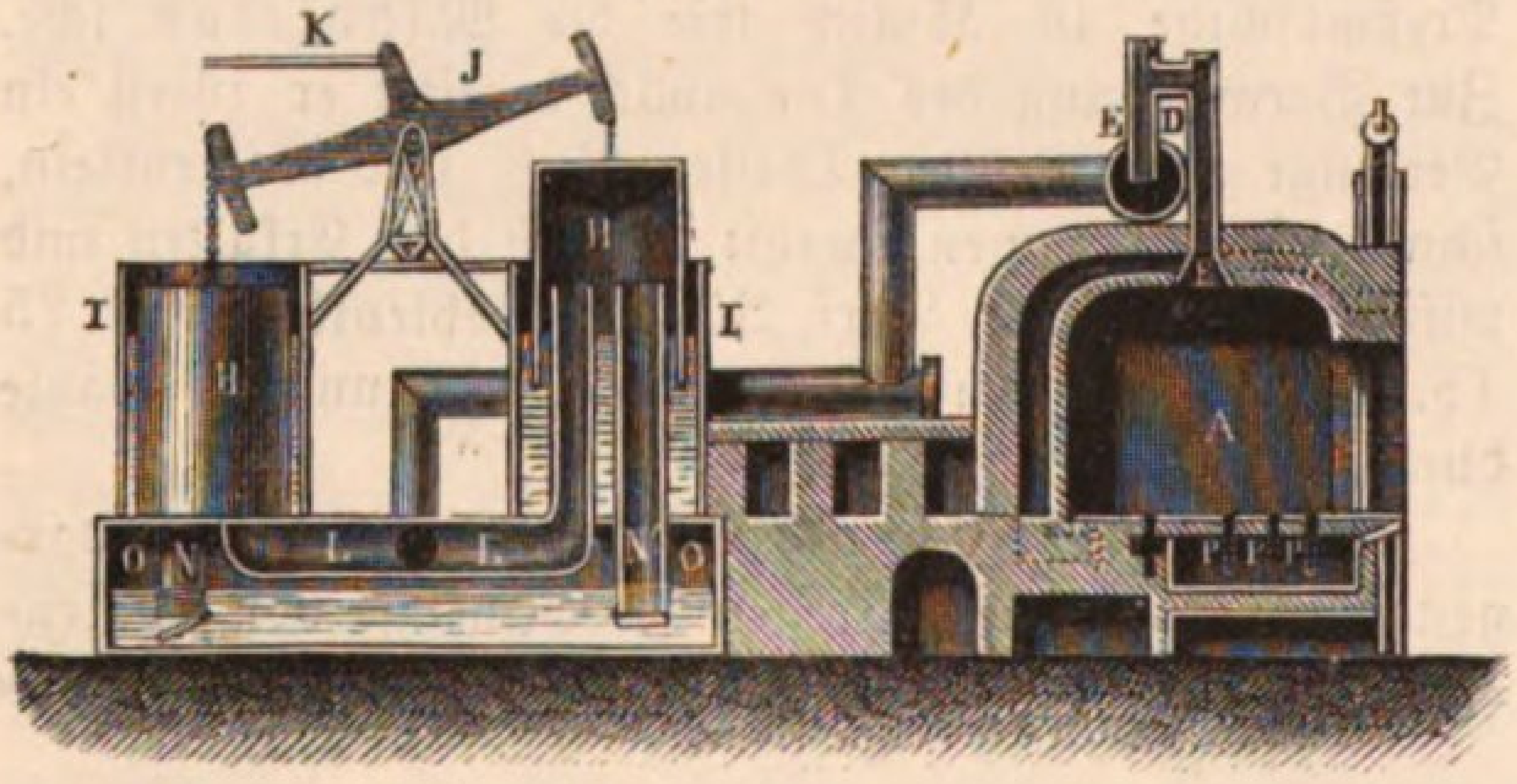


bination mehrerer oben beschriebener Maschinen. Er besteht aus zwei doppelwandigen Mischungscylindern $A\,A$, die durch Dampf erwärmt werden. Die Vermengung geschieht durch eine Art Rechen a, welche metallene Zinken haben und auf der Welle B befestigt sind. Sie erhalten ihre rotirende Bewegung durch die Winkelräder C der

liegenden Welle D und diese ruht in Zapfenlagern auf dem eisernen Gestelle E. Die Comprimirung findet in den Formen F Statt, welche durch die Oeffnung f mit den Mischungscylindern communiciren. In den Formen bewegen sich die Kolben G horizontal hin und her und werden durch Gleitwangen geführt. Die hinteren Enden der Preßkolben sind mit Excentriks H versehen, in die eine Schraube ohne Ende eingreift; diese erhält eine abwechselnd rotirende Bewegung von dem Rade K, welches durch die beiden Winkelräder LL' getrieben wird. Die ganze Maschine wird durch die Rollen ll', welche durch Riemen mit einer Dampfmaschine in Verbindung stehen, getrieben und sie gestatten ein abwechselndes Vorwärts- und Zurückgehen der Kolben. Das Gemenge fällt bei jedem Rückgange des Kolbens in die Formen F durch die Löcher f und gelangt in die Röhren $qq'q''$ u. s. w. Der Druck wird durch die Anzahl dieser Formen regulirt, indem man, wenn man stark pressen will, eine große Anzahl derselben anhängt und dieselbe für schwächeren Druck vermindert.

Warlich verwandelt die zusammengepreßte Kohle, ehe er sie in den Handel bringt, in Kohks, indem er sie in eisernen Wagen verpackt in den Ofen A (Fig. 920)

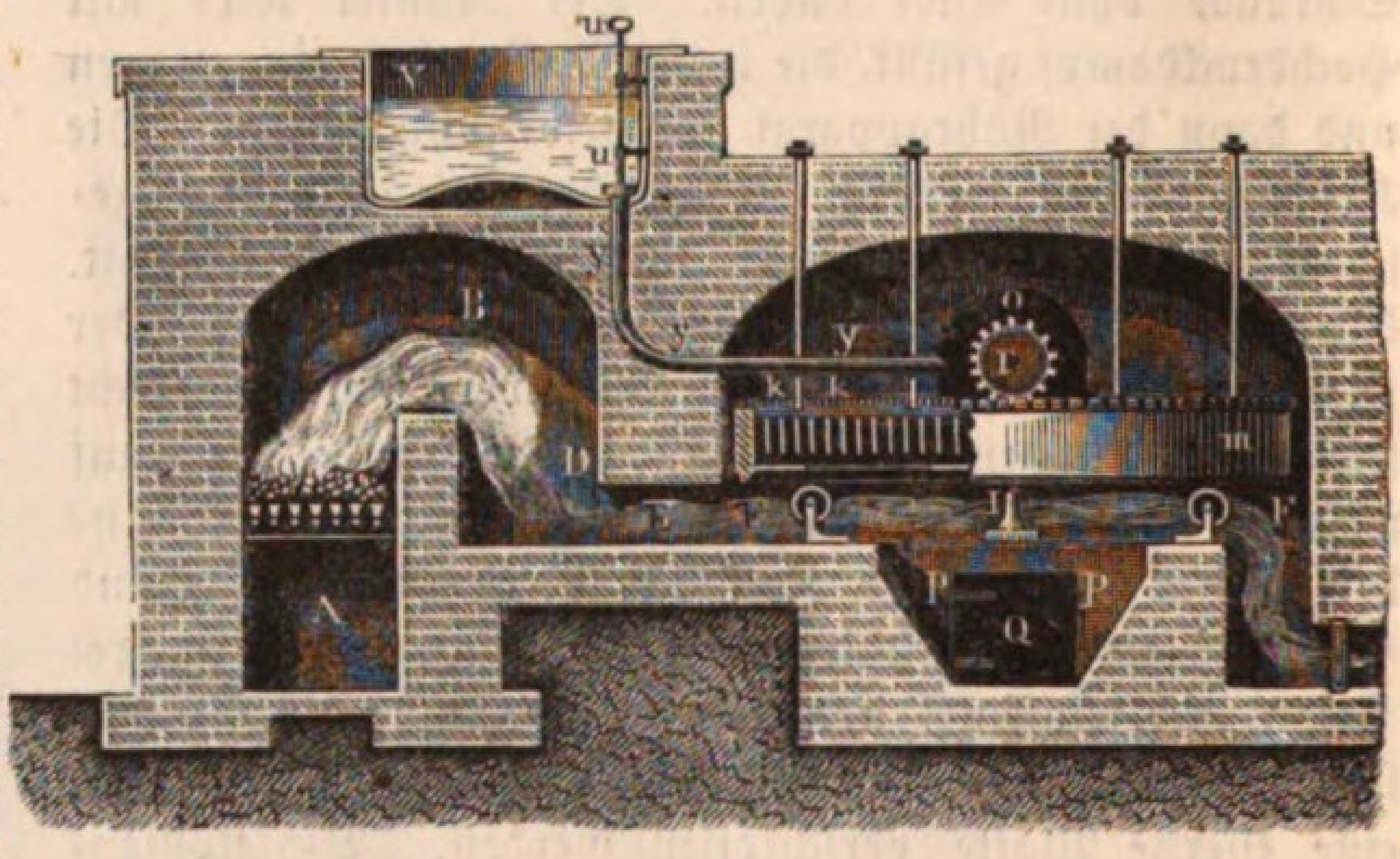
Fig. 920.



bringt. Der Ofen ist vorn offen, kann aber durch eine Schiebethür luftdicht verschlossen werden. Die Erhitzung geschieht durch ein bei P angebrachtes Feuer, dessen Züge sich rund um die Retorte vertheilen. Die Destillationsproducte werden durch einen Saugapparat beständig entfernt, indem sie durch die knieförmig gebogene Röhre BD in die Vorlage E gelangen. Aus dieser passiren sie durch die Röhre LL in die Gasometer HH, welche sich in dem mit Wasser gefüllten Behälter II befinden und durch den Balancier J und die Stange K abwechselnd auf und ab bewegt werden. Beim Aufgange schließt sich ein Ventil an der Röhre N, während sich das der Röhre L öffnet und so den Gasen Zutritt gestattet, beim Niedergange ist L abgesperrt und N offen und läßt die Gase in den Behälter O und von dort in große Reservoirs gehen.

Zur Fabrikation der sogenannten Péras bedient man sich zu Blanzy des in Fig. 921 dargestellten Apparats. Die Péras sind ebenfalls ein aus Kohlenklein und Theer geformtes Brennmaterial. A ist das Aschenloch, welches durch eine Thür verschlossen werden kann, um den Zutritt der Luft zu reguliren; die Flamme des Brennmaterials wird durch das Gewölbe B herabgedrückt, geht bei D in das liegende Gewölbe E, erhitzt bei F die Trommel, in welcher die Mischung stattfindet, und entweicht dann in den Schornstein. Die Tommel mm dreht sich auf dem Zapfen I und wird

Fig. 921.



durch unter dem Boden derselben liegende Walzen in horizontaler Lage erhalten. Die Trommel erhält ihre Bewegung durch das Zahnrad r, welches auf einer außerhalb des Mauerwerks befindlichen Triebwelle sitzt, dieses greift in den gezahnten Rand H der Trommel ein. In dem oberen Theile des Gewölbes sind vier eiserne Stangen eingelassen, welche den feststehenden, mit Zinken versehenen Rührer kk tragen. Das Kohlenklein wird durch die Oeffnung o in die Trommel geworfen, darin möglichst gleichförmig ausgebreitet und, nachdem es auf ungefähr 200° erwärmt ist, mit 7 bis 8 Proc. Theer, der vorher von den flüchtigen Oelen durch Destillation befreit ist, vermischt, indem man durch die Stange u das Ventil u' öffnet. Der Theer, welcher vorher in dem Reservoir v erwärmt ist, fließt dann durch die Röhre y in die Trommel und wird durch den Rührapparat innig mit dem Kohlenklein vermischt. Nachdem dieses geschehen ist, läßt man zwei curvenförmig gebogene Schaber auf den Boden der Trommel zurück; diese bringen die ganze Menge des Materials auf zwei sich einander gegenüber liegende Fallthüren zusammen. Diese werden geöffnet, sobald sie sich über dem Raum P befinden, der Inhalt wird in diesen entleert, die Fallthüren rasch wieder verschlossen und die Masse sofort durch die Thür Q entfernt, um in hydraulischen Pressen einem Druck von 50000 Pfd. ausgesetzt zu werden.

Die Fabrikation gepreßter Kohks ist von den Herren Eck u. Chuchul folgendermaßen beschrieben.

In dem Thale von Newbridge nach Dinnis, welche beide Orte durch eine Pferdeeisenbahn zum Transport der Steinkohlen und Kohks verbunden sind, befinden sich mehrere Kohlengruben und Verkohkungsanstalten, in Dinnis aber eine Hrn. Coffie gehörige Fabrik, in welcher der fast werthlose Abfall an Kohksklein mittelst eines Dampfhammers in einer gußeisernen zweitheiligen Form zu einem sechsseitigen Prisma von 5 Zoll breiten Seitenflächen und 3 Fuß Höhe oder Länge so stark zusammengepreßt wird, daß 1 Cubikfuß über 100 Pfd. wiegt. Der Dampfhammer ist eigenthümlich und zwar von Condie'scher Construction, bei

welcher die Kolbenstange unbeweglich ist, der Cylinder dagegen mit dem Hammer sich auf- und abbewegt. Die Kohks werden unter Zusatz von etwas Steinkohlentheer auf einer Mühle mit verticalen gußeisernen Läufern zu ziemlich feinem Pulver gemahlen und sodann in der sechsseitigen gußeisernen Form mittelst des Dampfhammers allmälig zusammengepreßt. Der sechsseitige Boden jener Form ist beweglich und liegt auf dem hohlen Druckkolben einer hydraulischen Presse, welche mittelst einer vom angrenzenden Bergabhange abgeleiteten und durch einen Hahn absperrbaren Wassersäule einen Gegendruck von 64 Ctnr. auf den Boden der gußeisernen Form, der einen Flächeninhalt von etwa 90 Quadratzoll besitzt, ausübt. Außerdem wird aber jener Wassersäule noch durch ein hohles Gegengewicht in Gestalt eines Cylinders, welcher auf einem mit der Wassersäule in senkrechter Verbindung stehenden und mit einem Abflußhahn versehenen Rohr verschiebbar ist, das Gleichgewicht gehalten.

Soll nun das Zusammenpressen des Kohlenpulvers erfolgen, so läßt man, mittelst Oeffnung des Hahnes in der Wasserzuführung zum hohlen Druckkolben, denselben durch den Druck der Wassersäule in der sechsseitigen Form bis circa 2 Zoll unter deren oberste Kante in die Höhe gehen, füllt diese fehlenden 2 Zoll mit Kohkspulver aus und läßt den Hammer darauf schlagen, wodurch der Druckkolben herunter und der damit in Verbindung stehende Gleichgewichtscylinder verhältnißmäßig in die Höhe gedrückt wird, giebt dann wieder Kohkspulver auf, und so fort nach jedem Schlage des Hammers, bis der Druckkolben zu seiner tiefsten Stelle gelangt ist oder das Kohlenprisma die gewünschte Höhe erlangt hat, was sich dadurch zu erkennen giebt, daß mittelst einer Hebelvorrichtung eine Falle des Hammers gelöst wird, wodurch dieser stehen bleibt.

Soll alsdann das zusammengedrückte Kohlenprisma aus der Form genommen werden, so muß zunächst der Druckkolben in der gegenwärtigen tiefen Stellung fixirt werden, was durch Verschließung des Wasserzuführungshahnes erfolgt, während welcher Zeit auch der Hahn des Leitungsrohres für den beim Pressen in die Höhe getriebenen Gleichgewichtscylinder momentan geöffnet wird, um diesen wieder heruntergehen zu lassen. Ist darauf das Kohlenprisma durch Umlegung der vorderen Hälfte der Form, welche unten mit einem Scharnier und außerdem mit einem Gegengewicht versehen ist, herausgenommen und die Form wieder geschlossen, so wird der Wasserzuführungshahn geöffnet; der Druckkolben geht bis an die oben angegebene Stelle wieder in die Höhe, die Falle am Dampfhammer fällt wieder ein, selbiger kann daher wieder gehen, und das Pressen erfolgt auf die beschriebene Weise von Neuem. Der Hammer macht in der Regel 44 Schläge in der Minute und mit 64 Schlägen sind die Kohks zu einer steinharten Masse von der bezeichneten Dichtigkeit zusammengepreßt. Die Dampfspannung, mit welcher der Cylinder mit dem daran hängenden Stampfer im summarischen Gewicht von 5 Tonnen gehoben wird, beträgt 60 Pfd. auf den Quadratzoll. Das Uebergewicht des Hammers gegen den Druck der Wassersäule beträgt bei 4 Fuß Fallhöhe des Hammers, die Reibung außer Acht lassend, 7,9 . 2 . 100 — 64 oder 1516 Ctnr., wodurch der Druckkolben, da er nach 64 Schlägen 36 Zoll heruntergetrieben ist, bei jedem Schlage des Hammers um $^{36}/_{64}$, also etwa $^{1}/_{2}$ Zoll tiefer geschlagen und das jedesmal aufgeschüttete Kohkspulver bis auf $^{1}/_{2}$ Zoll zusammengepreßt wird. Die auf diese Weise gepreßten Kohksblöcke werden, nachdem sie mittelst der auf dem Druckkolben beweglichen Bodenplatte vorgezogen sind, auf einen Gestellwagen gebracht und nachdem sechs Stück jener Blöcke auf letzterem an einander gereiht sind, mittelst des Wagens auf einem Schienenwege in eine Darrkammer geschoben, um die Kohksmasse möglichst stark auszutrocknen. Diese gepreßten Kohks werden auf den Dampfschiffen, welche weite Reisen machen, mit Vortheil verwendet, weil der Brennstoff auf ein geringes Volum concentrirt ist und außerdem die sechsseitige prismatische Form der Stücke der Aufstapelung derselben günstig ist. Hr. Coffie hat seine Anstalt durch Aufstellung von noch mehreren Dampfhämmern erweitert, ein Beweis, daß das Product einen guten Absatz findet*).

Heizung mit festen Brennstoffen**). Die meisten Heizvorrichtungen und zwar hauptsächlich für Flamme gebendes Brennmaterial bestehen aus zwei gesonderten Theilen, einem Raum, in welchem das Brennmaterial verbrennt (Brennraum, Feuerung, Schürraum), und einem anderen, in welchem die entwickelte Wärme zur Nutzung kommen soll (Heizraum, Ofenheerd). Zuweilen ist jedoch für die genannten Zwecke, und zwar meist bei verkohltem Brennmaterial, nur ein Raum vorhanden, in welchem der verbrennende Brennstoff den zu erhitzenden Gegenstand (Tiegel, Erze ꝛc.) umgiebt, wie in Schachtöfen und Gefäßöfen mit Glühefeuer. Zur Verbrennung der Brennmaterialien dient entweder Gebläse- oder Zugluft. Erstere, gewöhnlich direct in verkohltes Brennmaterial eingeleitet, erzeugt die höchsten Temperaturen, indem bei der vollständigen Durchdringung desselben von Luft eine rapide Verbrennung äußerlich und innerlich stattfindet (S. 142), während bei durch Essen (Schornsteine, Kamine) hervorgebrachter Zugluft das rohe oder verkohlte Brennmaterial nur mehr oberflächlich verbrennt, wenn man nicht durch sehr hohe Essen die zur vollständigen Verbrennung nöthige Intensität des Zuges herbeiführt, wobei aber neben höheren Anlagekosten größere Wärmeverluste stattfinden. Es ist die Bewegung der Luft in der Esse (Zug) eine Wirkung der Erhöhung ihrer Temperatur über die der

*) Nähere Nachweise über die Fabrikation künstlicher Brennstoffe, denen die obigen Mittheilungen größtentheils entnommen sind, finden sich noch: Dingler's Journ. 19, 216; 72, 38; 73, 240; 74, 319; 79, 399; 80, 62. 392. 463; 86, 367. 396; 91, 135; 92, 335; 94, 244; 98, 333; 99, 254; 119, 420; 120, 409; 121, 422. 430; 122, 184; 133, 100. 285; 144, 81; 154, 336; 157, 105; 159, 28; 161, 180; 170, 100; 171, 180; Revue universelle V, livr. 4, p. 50.

**) Schinz, Wärmemeßkunst, Stuttgart 1858; Peclet, Ueber die Wärme und ihre Verwendung, deutsch von Hartmann, 1860; Scholl, Führer des Maschinisten; Weiß, Allgem. Theorie der Feuerungsanlagen, Leipzig 1862; Kerl, Hüttenkunde, 1860, Bd. I. S. 472; Wagner's Jahresber.; Marbach's physik. Wörterbuch, Artikel Heizung.

äußeren Luft. Durch die Erwärmung der Luft in der Esse wird dieselbe ausgedehnt, dadurch ihr Volum dem Gewichte nach geringer, als ein gleich großes Volum der äußeren Luft und dieser Gewichtsunterschied bedingt das Uebergewicht, den Druck oder die Geschwindigkeit, mit welcher die äußere Luft durch das Brennmaterial in die Esse eintritt. Die Kostspieligkeit der Essen, der nicht zu vermeidende Wärmeverlust, sowie der Einfluß der Witterungsverhältnisse auf den Zug haben bei Rostfeuerungen ihre Ersetzung hier und da durch Zuleitung von schwach gepreßter Gebläseluft (Unterwind) unter den Rost mit größtem Vortheil herbeigeführt und man benutzt dann eine gleichzeitig vorhandene niedrige Esse wohl nur zur Abführung des Rauches und um der Flamme eine Direction zu geben (z. B. Bd. II. S. 422).

Die bei industriellen Feuerungen stattfindende Verbrennung von Brennstoffen ist meist keine vollständige, rauchfreie, indem die durch trockne Destillation entwickelten Producte zum kleineren Theil gar nicht, zum größeren nur in ihren Wasserstoffbestandtheilen verbrennen und sich ein Theil Kohlenstoff ausscheidet, welcher die Verbrennungsproducte dunkel färbt (S. 142). Während Wasserstoffgas schon bei dunkler Rothgluth sich in der Luft entzündet, so bedarf der Kohlenstoff dazu einer weit höheren Temperatur. Als Grundbedingung für eine vollständige Verbrennung muß deshalb eine hinreichende Menge Luft und eine hinreichend hohe Temperatur im Verbrennungsraum vorhanden sein. Betrachtet man nun die Vorgänge beim Befeuern eines gewöhnlichen Planrostes z. B. mit Steinkohlen, so beginnt, wenn man auf den darauf befindlichen glühenden Kohks eine Schaufel voll Steinkohle wirft, zunächst eine Destillation der letzteren, es entwickeln sich Wasser- und Theerdämpfe in Gestalt eines trüben gelblichen Rauches, dann treten gasförmige Kohlenwasserstoffe hervor, welche die Entzündung des Rauches einleiten. Durch die gleichzeitig aus dem nicht trocknen Brennstoff entwickelten Wasserdämpfe wird die Temperatur des Rauches so weit herabgedrückt, daß nur der Wasserstoff verbrennt und sich fein zertheilter Kohlenstoff in Gestalt von Rauch ausscheidet, welcher theils zu Wärmeverlusten führt, theils die Umgebung belästigt. Steigert sich dann mit dem Nachlassen der Theerdämpfe die Temperatur, so wird, indem der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt, die Flamme glänzend weiß und die Rauchentwicklung läßt fast ganz oder ganz nach.

Es sind nun zu verschiedenen Zeiten, namentlich aber neuerdings, eine sehr große Anzahl von Mitteln zur Rauchverzehrung*) vorgeschlagen und versucht, welche indeß nur in wenig Fällen den davon erwarteten Erfolgen völlig entsprochen haben, indem dieselben entweder auf falschen Principien basirten oder zu complicirt waren. Auch hat die Erfahrung ergeben, daß eine Feuerung, bei welcher der Rauch nicht ganz vollständig verbrennt, gegen eine rauchverzehrende eine Ersparniß gewähren kann, was seinen Hauptgrund darin haben kann, daß man von vorn herein die Entstehung des Rußes nicht verhindert, sondern bei Verbrennung der geringen Menge desselben eine unzeitige Abkühlung oder sonstige Störung im Gange der Feuerung hervorbringt. Auch ist die Menge des im Rauche enthaltenen Rußes geringer, als man gewöhnlich glaubt, nach Williams in 1 Cubikmeter weniger als 2 Grm. Versuche in England haben ergeben, daß 1 Tonne (20,4 Zollcentner) Steinkohlen bei gewöhnlicher Verbrennung 27,5 Zollpfund Ruß liefert, welcher eine Heizkraft von $^4/_5$ der Kohlen hat. Der Verlust an letzterer durch fortgeführten Kohlenstoff beträgt demnach $^1/_{112}$ oder nicht ganz 1 Proc.

Im Nachstehenden sollen die versuchten oder vorgeschlagenen Mittel zur vollständigen Rauchverbrennung aufgeführt, aber nur die wirklich praktisch befundenen näher betrachtet werden:

a) Zuführung von kalter oder erhitzter Luft zu den Verbrennungsproducten. Es giebt keinen Ort innerhalb der Feuercanäle oder des Feuerraums, an dem man nicht hätte Luft einströmen lassen, um den Rauch zu verbrennen, so durch Feuerthür, hohle und quer gefurchte Roststäbe, durchlöcherte Wölbungen, geschlitzte Feuerbrücken u. dgl. m. Die meisten dieser Versuche sind aber ohne günstigen Erfolg gewesen, weil bei unseren gewöhnlichen Feuerungen mit höchstens 3 bis 6 Zoll hoher Brennmaterialschicht auf dem Roste selbst in der stärksten Periode der Rauchentwicklung noch freier Sauerstoff, wie die Analyse der Gase nachgewiesen hat, vorhanden ist und die Rauchbildung ihren Grund nur in zu niedriger Temperatur hat, welche durch den Zutritt kalter Luft noch mehr erniedrigt wird. Dieses thut zwar heiße Luft nicht, ist sie aber nicht sehr stark erhitzt, so verdünnt sie den Rauch nur, ohne ihn zu verbrennen. Als hierher gehörige, wirklich zweckmäßige Vorrichtungen haben sich die Doppelroste von Duméry, Corbin, Fairbairn u. A. erwiesen, welche dem Wesen nach in zwei durch eine Scheidewand getrennten, neben einander liegenden Rosten besteht, von denen der eine nur mit einer dünnen Schicht glühender Kohks bedeckt ist, während der andere frisch befeuert wird. Die auf letzterem erzeugten Gase werden durch die Luft, welche durch den anderen Rost dringt und sich dabei erhitzt, verbrannt. Corbin bringt zwischen den beiden Rosten eine Thonplatte an, schürt auf diese das Brennmaterial und läßt durch die beiden mit wenig glühenden Kohks bedeckten Roste heiße Luft zutreten. Man hat auch wohl die Roste hinter einander gelegt, sie durch eine durchbrochene Scheidewand getrennt und den vorderen frisch befeuert, während eine dünne Schicht Kohks sich auf dem hinteren befindet, welcher heiße Luft zuführt. Die glühend gewordene Scheidewand befördert ebenfalls die Verbrennung.

b) Regelmäßige Zuführung von Brennmaterial. Durch das zeitweilige Beschüren des Rostes durch einen seitwärts liegenden, alsdann geöffneten Schürcanal tritt viel kalte Luft in den Feuerungs-

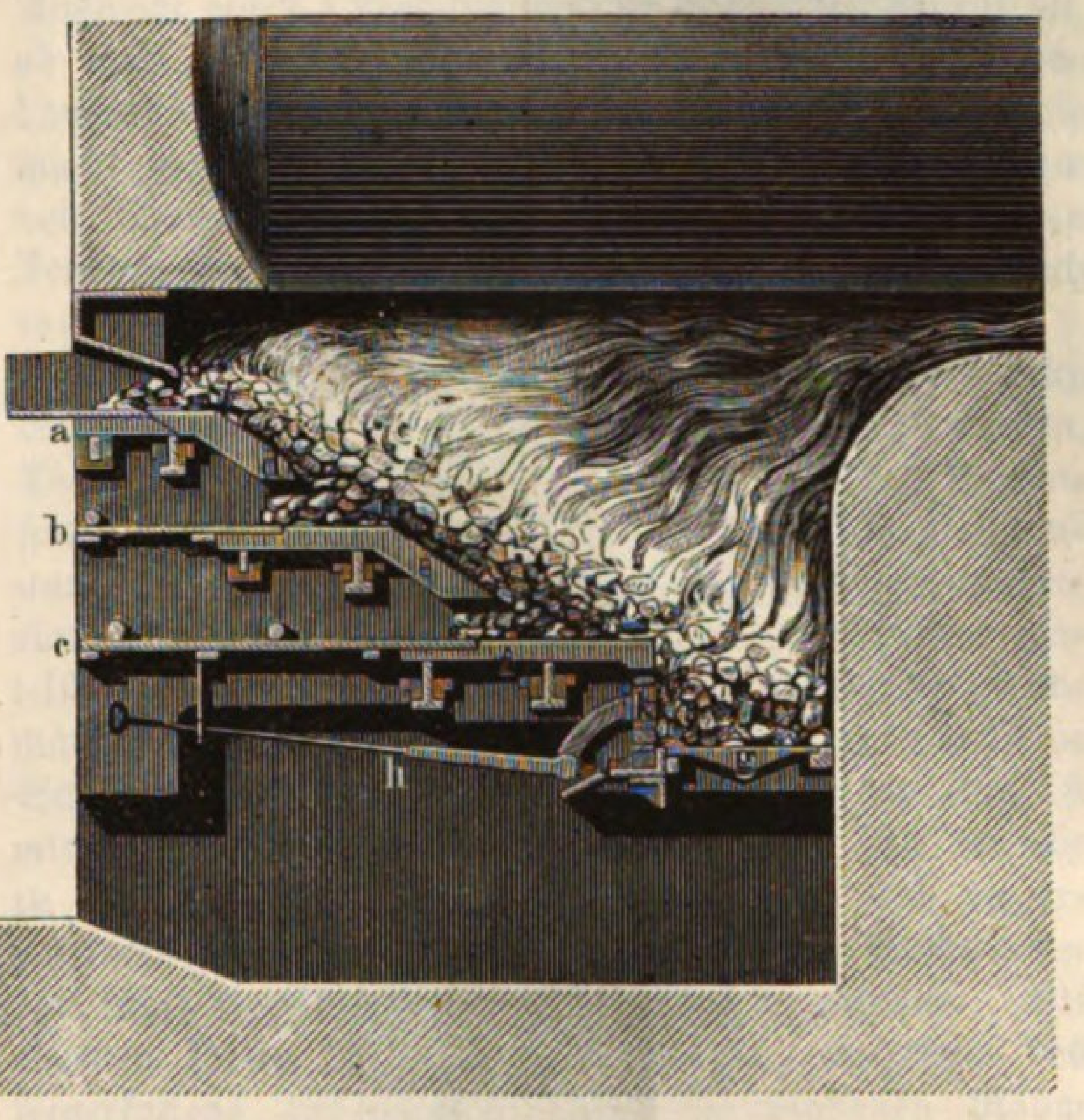
*) Weber, Die rauchfreie Verbrennung der Steinkohle rc., Leipzig 1859; Wagner in Schlesischer Wochenschrift 1861, Nr. 30; Knapp, Chem. Technologie 1865, Bd. 1, S. 324; Wagner, Jahresber. über die Fortschritte der chem. Technologie; Dingler's Journ. 172, 207. 262. 339. 427; 181, 1; Perutz, Wärme und Brennmaterial und ihre Anwendung für industrielle Zwecke nebst Beschreibung der besten Rauchverbrennungsanlagen, Berlin, Springer.

raum, das eingeworfene Brennmaterial bewirkt in vorhin angegebener Weise ebenfalls Abkühlung und der Luftzutritt von unten wird gehemmt, Alles Umstände, welche die Rußbildung begünstigen. Giebt man eine zu hohe Brennmaterialschicht, so werden diese Uebelstände noch vermehrt; ist dieselbe zu dünn, so dringt zu viel unverbrannte Luft durch, welche Wärme unbenutzt entführt. Die Sorgfalt des Heizers beim Schüren, dessen möglichst rasche richtige Vertheilung des Brennstoffs in passender Schichthöhe, je nach der Korngröße des Brennstoffs ꝛc., trägt zwar wesentlich zur guten Ausnutzung des Brennstoffs bei, man hat jedoch namentlich in neuerer Zeit zweckmäßige Einrichtungen getroffen, um sich hinsichtlich der Dicke der Brennmaterialschicht vom Heizer möglichst unabhängig zu machen. Die hierzu vorgeschlagenen beweglichen Roste (Schüttelroste, Schüttelpultroste, Kettenroste, rotirende oder Drehroste) haben zwar guten Effect, sind aber meist zu complicirt und zu wandelbar; von soliderer Construction und deshalb häufig angewendet sind die Treppen- und Etagenroste.

Die Treppenroste haben die Bd. II. S. 330, Fig. 505, auch Bd. III. S. 392 angegebene Einrichtung. Das Brennmaterial gelangt durch einen mit Schieber versehenen Rumpf auf den geneigten Rost, das Nachschüren geschieht stetig und ohne plötzliche Oeffnung und Störung des Feuerraumes; der Rost bleibt immer gleichmäßig mit Brennmaterial bedeckt und jede untere Stufe heizt die nächst obere; es kann der Brennstoff nicht, wie bei Planrosten, durch die Zwischenräume fallen und läßt sich in kleineren Stücken, ja in Pulverform anwenden, wenn man in letzterem Falle Unterwind hinzuführt. Es eignen sich solche Roste am besten für Braunkohlen und magere Steinkohlen, nicht für backende, welche sich aufblähen, Klumpen bilden und einen ungleichen Luftzutritt veranlassen. Auf Planrosten läßt sich solches mageres Steinkohlenklein nur auf die Weise verbrennen, daß man die Asche desselben sich bis zu einer gewissen Höhe ansammeln läßt und auf diese das Brennmaterial wirft (Klinkerrost, Schlackenrost). Die Schlacke darf dabei aber nur fritten, nicht schmelzen oder zu locker sein, indem alsdann im ersteren Falle durch die glühenden Canäle in derselben die sich erhitzende Luft tritt und eine energische Verbrennung herbeiführt. Bei diesem Verfahren werden auch die Roststäbe sehr geschont. Zur Umgehung einer Schüröffnung mit Thür giebt man dem Schürloch einen geneigten Trichter, füllt diesen mit Kohle und schiebt diese beim Schüren allmälig vor (Bd. II. S. 329, Fig. 504 e).

Langen's Etagenrost (Fig. 922) unterscheidet sich vom Treppenrost hauptsächlich dadurch, daß eine geringere Anzahl Treppen in größerer Entfernung (4 bis 6 Zoll) von einander liegen, eine jede derselben wieder aus Rosten besteht und das Schüren von hinten geschieht, wobei die aus dem frisch aufgegebenen Brennstoff entwickelten Destillationsproducte gezwungen sind, durch bereits glühende Kohks zu treten, in Folge dessen eine vollständigere Verbrennung derselben eintritt. *a*, *b* und *c* sind horizontale Platten, an welche die 28° geneigten Roste *d*, *e* und *f* stoßen, welche einzelne Roststäbe enthalten, von denen die im obersten Rost *d* am weitesten, im untersten *f* am engsten stehen. Auf dem horizontalen Rost *g* sammelt sich die Asche an, welche durch die ebenfalls mit Roststäben versehene und mittelst eines Hebels *h* zu öffnende Thür *k* ausgezogen

Fig. 922.



wird. Beim Schüren schiebt man die Steinkohle mittelst einer Krücke auf den Platten *a*, *b* und *c* nach vorn, wo sie sich alsbald auf dem heißen Theile derselben zersetzen und, wie bereits bemerkt, die daselbst entstandenen Destillationsproducte durch die auf den geneigten Rosten liegenden glühenden Kohks ziehen.

c) Zuführung von Luft und Brennmaterial in derselben Richtung, wobei die entstandenen Destillationsproducte durch bereits glühende Kohle treten müssen und so vollständiger verbrennen. Bei der gewöhnlichen Rostfeuerung tritt die kalte Luft unter dem Rost unmittelbar ins glühende Brennmaterial, kühlt die Verbrennungstemperatur ab, Luft und Destillationsproducte streichen unverbrannt durch das frisch aufgegebene Brennmaterial, kühlen sich dabei und in Folge dessen gelangt über den Rost eine große Menge unverbrannter Gase und Dämpfe, welche, wenn sie nicht auf passende Weise weiter verbrannt werden, Rauch geben. Wählt man dagegen eine solche Reihenfolge, daß die entstandenen Destillationsproducte durch die glühendste Schicht des Brennstoffs müssen, so ist die Verbrennung vollständiger. Dieses Princip liegt dem eben erwähnten Etagenrost und namentlich auch der Pultfeuerung zum Grunde. Bei letzterer (Fig. 923 u. 924) legt man Holzscheite *a* von gleicher Länge auf Absätze *b* eines gemauerten Schachtes, macht auf dessen Boden durch *c* ein Feuer mit Holzspänen an, so daß die davon erzeugte Flamme durch den Canal *d* in den zu heizenden Raum *K* tritt, diesen erwärmt und Zug erzeugt, welcher die Luft, nachdem die Oeffnung *c* geschlossen, durch die Holzscheite hindurchsaugt, auf welche man glühende Kohlen legt. Die Scheite kommen in

Brand, die Flamme schlägt nach unten und zieht durch *d* in den Heizraum, während die verbrennenden Scheite durch neue ersetzt werden. Hierbei trocknet die von oben zutretende Verbrennungsluft das durch die strah-

Fig. 923.

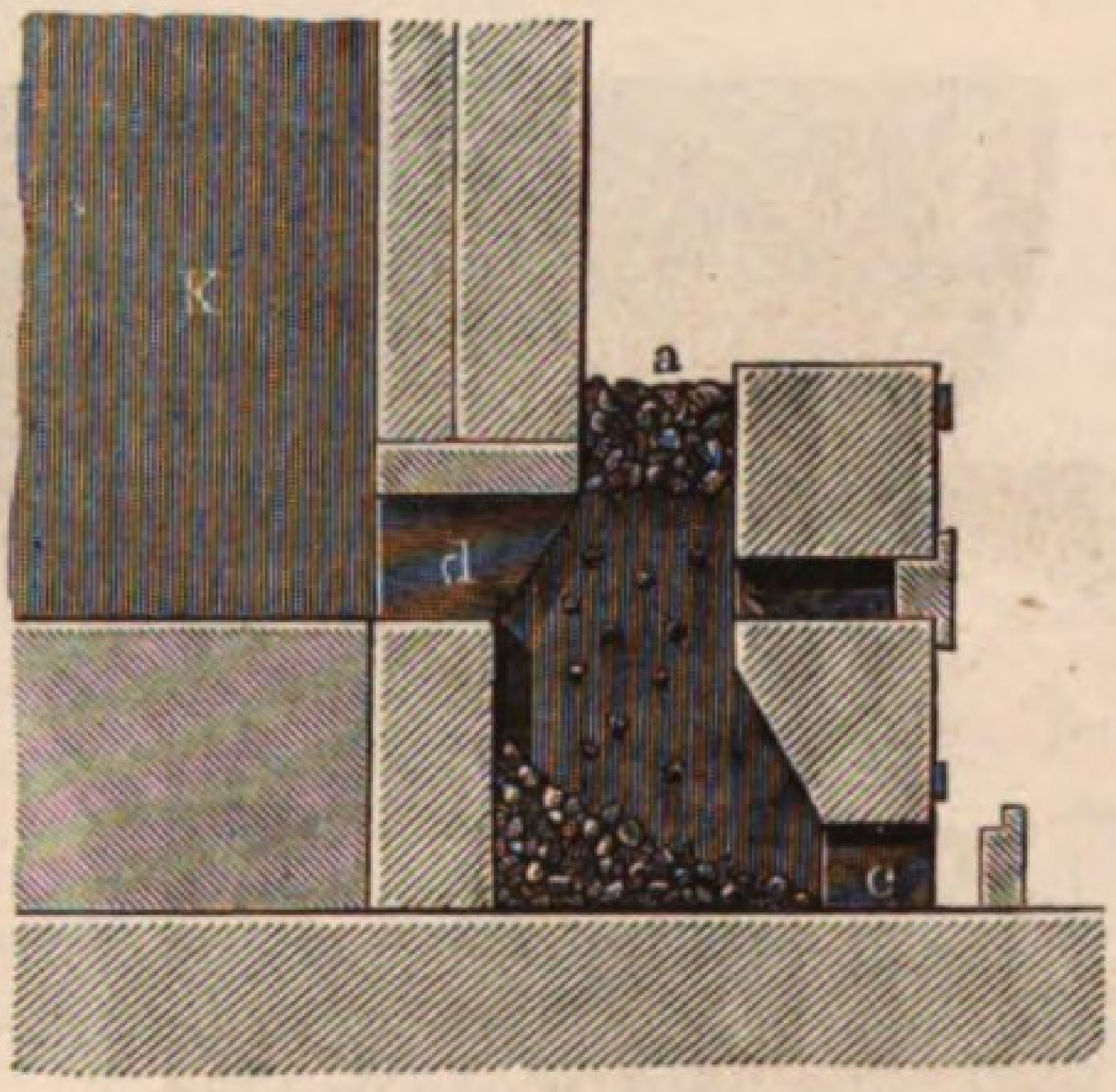
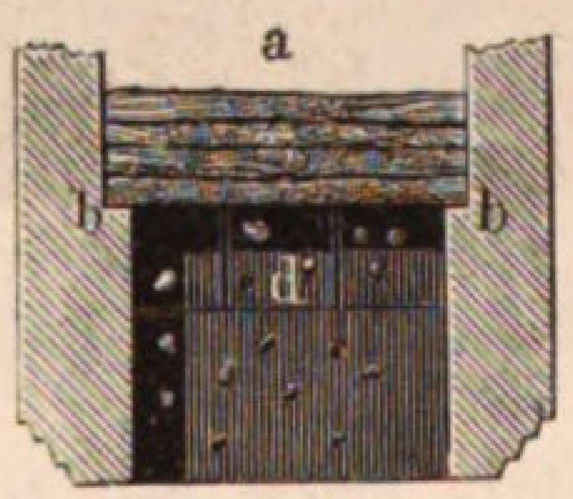


Fig. 924.



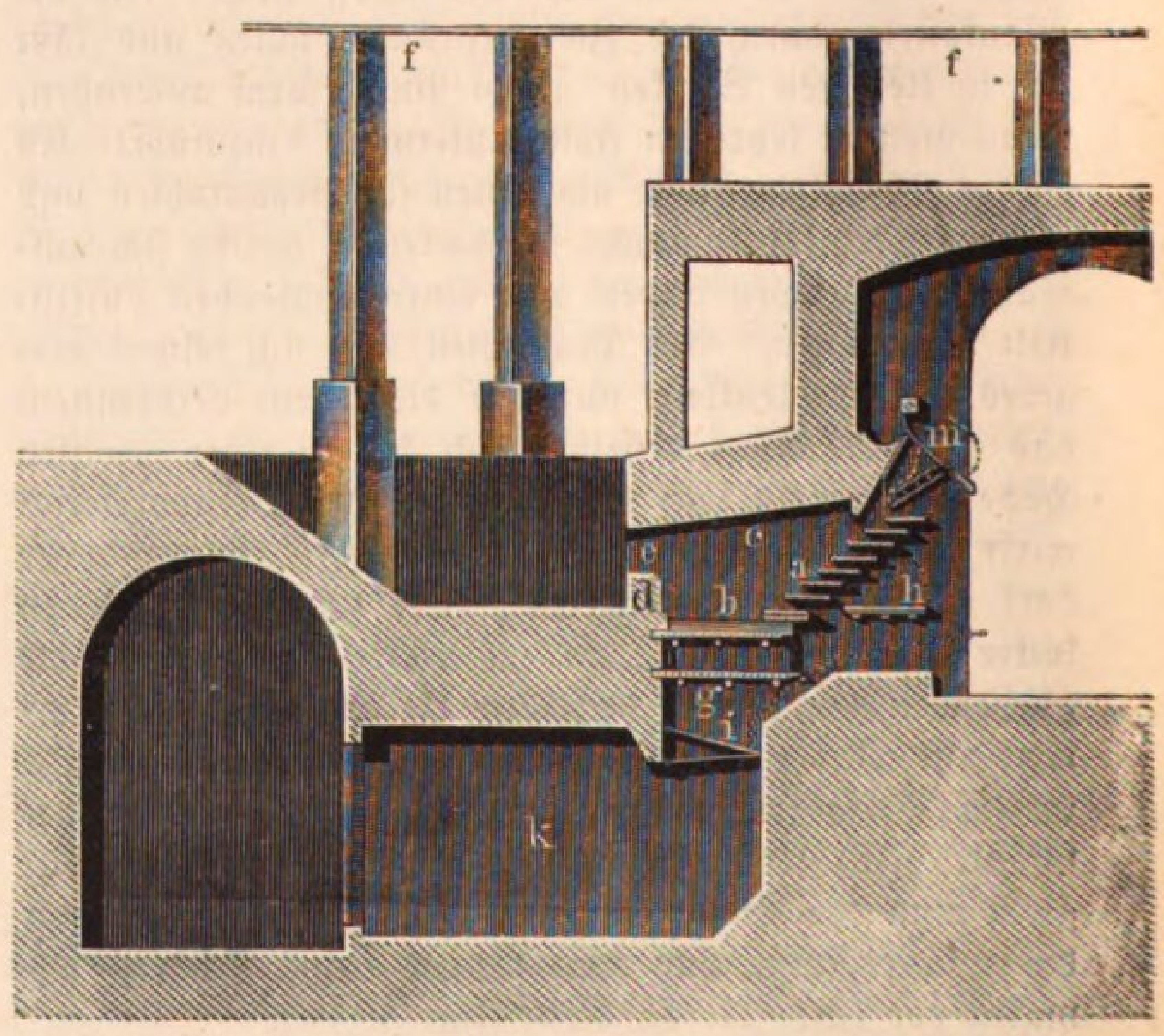
lende Wärme der brennenden Partie erwärmte Holz aus, die entwickelten Destillationsproducte ziehen durch die in höchster Weißglühhitze befindliche untere Kohlenlage durch und geben beim Verbrennen eine hohe Temperatur. Die erzeugte Kohlensäure bildet wegen rascher Abführung aus dem Brennmaterial wenig Kohlenoxydgas und die Flamme ist fast ganz sauerstofffrei, neutral. Die vom Feuerheerd herabfallende Kohle verbrennt mittelst der durch die mit einem Register versehene Oeffnung *c* zutretenden Luft und die Verbrennungsgase ziehen ebenfalls nach *d* hin. Läßt man durch *c* zu viel Luft einströmen, so verbrennen die Kohlen zu rasch und der Luftüberschuß kühlt ab, während bei zu großer Aufhäufung von Kohlen, also Verstopfung der Oeffnung *c* die Temperatur ebenfalls sinkt, weil die Verbrennung der Kohlen wegen Luftmangels unvollständig wird. Eine derartig geleitete Feuerung giebt bei rauchloser Verbrennung sehr hohe Temperaturen; bedarf es nur niedriger, wie beim Salzsieden, so stellt man den unteren Zug ganz ab, macht den Heizpult schmäler und wirft gröbere Holzscheite auf. Näheres über die Pultfeuerung soll im Artikel Natrium beim Salzsieden und Trocknen des Kochsalzes mitgetheilt werden.

Um dieses Verbrennungsprincip auch für Steinkohlen brauchbar zu machen, hat man mechanische Vorrichtungen erfunden, mittelst welcher man die frischen Kohlen unter die glühenden Kohks bringt. Derartige Apparate sind von Cutter, Arnott, Duméry, George u. A. construirt. Bei der sehr bewährt gefundenen Rauchverbrennungseinrichtung von Frankenthal-Daelen*) geschieht die Luftzuführung auch vorzugsweise von oben.

d) Ansammlung eines Theiles Wärme in einem Gewölbe über dem Roste. Legt man den Heizraum, z. B. einen Dampfkessel der Feuerung sehr nahe, so ist die Aufnahme an Wärme hier und in dem ersten Theil der Züge am bedeutendsten, die zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs erforderliche Wärme wird der Flamme von den Kesselwänden rasch entzogen und es tritt starke Rauchbildung ein. Wird dagegen der Feuerungsraum durch ein nach der Feuerbrücke zu geneigtes feuerfestes Gewölbe abgeschlossen und die Flamme durch einen niedrigen Canal, der den zum Zug nöthigen Querschnitt hat, in den Heizraum geführt, so erhitzt die Gluth der Kohks Gewölbe und Feuerbrücke so stark, daß die beim neuen Schüren entstehenden Destillationsproducte die zur sofortigen Verbrennung erforderliche Temperatur erhalten. Werden gleichzeitig die übrigen Bedingungen einer zweckmäßigen Heizung erfüllt, namentlich ein passendes Aufgeben des Brennmaterials (z. B. bei Treppen- und Etagenrosten, Feuerungen von Gall und Fairbairn), so hat man eine nahezu vollständige Rauchverbrennung.

Eine derartige Vorrichtung ist z. B. mit bestem Erfolge auf der Saline Ebensee**) für Braunkohlen beim Salzsieden in Anwendung gebracht (Fig. 925). *a* Treppenrost, *b* Planrost, *c* geneigtes Ge-

Fig. 925.



wölbe, *d* Feuerbrücke, *e* Flammloch, *f* Siedepfanne, *g* Glührost mit engeren Traillen, auf welchem die durch den Rost *b* gefallenen Kohlentheilchen verglimmen und die Verbrennungsluft erhitzen. *h* Aschenplan, um eine Achse drehbar, zur Aufnahme der Asche von dem Treppenrost, deren Kohlentheilchen beim Verglimmen die zum Treppenrost tretende Luft ebenfalls erwärmen. Die todte Asche wird durch Neigen des Aschenplanes ent-

*) Polyt. Centralbl. 1866, S. 569.

**) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1866, S. 137.

fernt. *i* bewegliche Klappe auf der Sohle des Aschenfalls, welche beim Senken die Asche in das Gewölbe *k* entläßt. *m* Chargirtrichter, oben und unten mittelst durch eine Kette verbundener Klappen in der Weise schließbar, daß beim Oeffnen des oberen Deckels sich der untere schließt und umgekehrt. Der obere Deckel besitzt Oeffnungen, durch welche nöthigenfalls Luft von oben zur Flamme geführt werden kann.

Zimmerheizung. Die Methoden zur Zimmerheizung *) variiren je nach der Art, wie man die beim Verbrennen der Heizstoffe entwickelte Wärme auf die Umgebung überträgt. Dies geschieht entweder direct durch Strahlung (Kaminheizung) oder durch Uebertragung an ein Zwischenmittel und zwar entweder an ein festes (gewöhnliche Ofenheizung), an Wasser (Wasser- und Dampfheizung) oder an Luft (Luftheizung).

1) Bei der Kaminheizung giebt eine unter einem Schornsteine frei verbrennende Flamme ihre Wärme durch Ausstrahlung und Mittheilung direct an die Luft ab, was aber bei deren schlechter Wärmeleitungsfähigkeit nur höchst unvollkommen geschieht. Die dem Feuer zuströmende Luft geht nach ihrer Erwärmung, ohne Wärme abzusetzen, in den Schornstein. Danach ist diese Heizmethode sehr unvortheilhaft und nur da gebräuchlich, wo man neben Wärme gleichzeitig Licht im Zimmer haben will und wo es keine strengen Winter giebt.

2) Ofenheizung. Hierbei wird die entwickelte Wärme an einen festen wärmeleitenden Körper (Eisen, Thon) übertragen, welcher das Brennmaterial umgiebt und die aufgenommene Wärme allmälig an die Zimmerluft abtritt. Hierbei kommt es hauptsächlich auf folgende Punkte an:

a) Man will einen Raum auf 13 bis 16° R. bringen und erhalten, während die ihn umgebende äußere Luft eine niedrigere Temperatur besitzt. Um dies am vollkommensten zu erreichen, heizt man zweckmäßig sämmtliche Zimmer des Hauses, schließt Treppen und Hausthüren mit Doppelthüren und die Fenster mit Doppelfenstern; die Fensterklappen müssen nach außen schlagen, wobei ein besserer Verschluß stattfindet, indem die äußere kältere Luft gegen die dünnere leichtere im Innern drückt.

b) Die gewonnene Wärme muß mit dem geringsten Verluste dem zu heizenden Raume mitgetheilt werden. Dies würde am vollkommensten geschehen, wenn die durchs Verbrennen erhitzten Gase ihre ganze Wärme an den Ofen abgäben und bis zur Temperatur der äußeren Luft abgekühlt entwichen. Eine so weite Abkühlung darf indeß nicht geschehen, weil sonst zur Unterhaltung des Feuers nicht hinreichend Zug entstände. Bei horizontaler Richtung der Züge wird die Wärme vollständiger abgegeben, als bei verticaler, weil sich bei ersterer die heißen Gase nach oben an die Zwischenwand drängen, während bei letzterer die heißesten Theilchen sich in der Mitte befinden und die abgekühlten an den Wänden hinaufsteigen; auch concentrirt sich dann die Hitze oben im Ofen und es entsteht leicht Rauch, weil die Gase steigen und fallen müssen. Bei Auswahl eines Ofenbaumaterials kommt es darauf an, ob man eine einmalige rasche Wärme oder eine andauernde mittlere erhalten will. In ersterem Falle macht man die Oefen von Gußeisen, in letzterem von Thon, verbindet auch zweckmäßig einen eisernen Feuerungsraum mit einem Thonaufsatze. Aeußerlich rauhe Oefen heizen besser als glatte.

c) Aus einer gegebenen Menge Brennmaterial muß die größtmögliche Quantität Wärme erzeugt werden. Dies kann nur dadurch geschehen, daß man dem Brennstoffe so viel Luft zuführt, als er zu seiner Verbrennung bedarf, und zwar muß die Luft das Brennmaterial an möglichst viel Stellen treffen, am besten mittelst Rosteinrichtung auf seine ganze untere Fläche gleichmäßig vertheilt werden. Enge, sogenannte russische Schornsteine leisten mehr als weite und der Zug ist mittelst eines Registers leichter zu stellen. Ist derselbe zu stark, so wird die Flamme abgekühlt und die erwärmten Gase ziehen zu rasch ab; nasses Brennmaterial kühlt die Flamme ab und macht sie rauchen. Bei eisernen Oefen ist es sehr zweckmäßig, innerhalb des Feuerkastens aus Ziegeln einen geschlossenen Raum herzustellen, in welchem sich die Hitze concentrirt, welche dann die Verbrennung der entwickelten Destillationsproducte vollständiger macht, so daß ein seltneres Reinigen der Oefen und Schornsteine erforderlich wird.

d) Es muß jeder Nachtheil und jede Gefahr für die Gesundheit der Bewohner und das Eigenthum beseitigt werden. Dieser Punkt kommt besonders bei Windöfen in Betracht, bei denen man von innen heizt. Wegen der dadurch bewirkten Luftventilation im Zimmer ist diese Methode der Gesundheit zuträglicher; es entsteht aber mehr Zug und ein Theil der warmen Luft aus dem geheizten Zimmer wird zur Unterhaltung des Feuers verwendet und geht verloren. Bei geöffneter Zugröhre und offener Ofenthür kann kein Einströmen von schädlichen Gasen ins Zimmer stattfinden, wohl aber, wenn bei geöffneter Ofenthür die Zugröhre geschlossen wird, um die Wärme zusammenzuhalten. Letzteres geschieht ohne Gefahr, wenn man die Ofenthür hermetisch verschließt und die Zugröhre offen erhält. Zuweilen rauchen die Windöfen im Anfange, wenn man das in den Schornstein mündende Zugrohr statt nach oben nach unten gehen läßt, damit die äußere kalte Luft nicht in den Ofen dringe und die Gase ins Zimmer treibe. Sobald die Luft erst in der niedersteigenden Röhre erwärmt ist, hört das Rauchen auf.

Ein schlechter Luftzug bei Oefen äußert sich gewöhnlich durch Rauchen derselben und zwar auf zweierlei Art; einmal als ein langsamer aber beständiger Zutritt von Rauch ins Zimmer oder als heftige Stöße von Rauch nur zu Zeiten und wenn besondere Winde blasen. Die Ursachen der ersteren Rauchbildung kön-

*) Karmarsch u. Heeren, Techn. Wörterb. 1856, 2, 246; Malthay, Der Ofenbaumeister, Weimar 1862; Wolpert, Principien der Ventilation und Luftheizung, Braunschweig 1860; Pettenkofer, Ueber den Luftwechsel in Wohngebäuden, München 1858; Marcard, Ventilation geschlossener Wohnräume, in Mitth. d. Hannov. Gew.-Vereins 1861, S. 229; Eulenburg, Lehre von den schädlichen Gasen, Braunschweig 1865, S. 143.

nen sein: Verstopfung oder zu große Enge des Schornsteins, zu große Verschlossenheit des Zimmers oder des ganzen Hauses, zu große Weite des Schornsteins oben, wodurch die Luft abgekühlt wird und wobei der Rauch von des Nachbars Schornstein zuweilen in den weiteren einzieht, endlich zu seltenes Erwärmen des Schornsteins durch Feuer. Die Entlassung des stoßweisen Rauches ist besonders abhängig von der Lage des Schornsteins, wenn er z. B. niedriger ist, als ein nebenstehendes Haus, so daß der Rauch bei besonderen Winden zurückprallt. Durch Verengung des Schornsteins oder Aufsetzen von Röhren läßt sich dieser Uebelstand zuweilen beseitigen. Der störende Einfluß der Sonne, wenn sie bei höherem Stande in die Schornsteinmündung scheint, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Es wird gewöhnlich angenommen, daß starker Wind den Zug beeinträchtigt und denselben seitwärts drängt, was einer theilweisen Schließung des Schornsteins gleichen soll. Nach den neueren Untersuchungen von Buff (Dingler's Journ. 180, 214) wirkt der Wind auf die Zugkraft hoher Schornsteine begünstigend, indem der Rauch die Geschwindigkeit des Windes annimmt. Bei freistehenden niedrigeren Schornsteinen und passender Ueberdeckung der Mündung tritt ebenfalls durch Wind eine Verstärkung des Zuges ein; dagegen findet eine Störung des Zuges, ein Rauchen Statt, wenn der Schornstein nur wenig aus der Fläche des Daches hervorragt oder zwischen höheren Gebäuden, Mauern ꝛc. liegt.

3) **Wasserheizung.** Diese wurde zuerst von Perkins eingeführt. Der dazu dienende Apparat ist in nachstehenden Figuren dargestellt. Fig. 926 ist der Durchschnitt eines Hauses, Fig. 927 der zum Erwärmen des Wassers dienende Ofen in größerem Maßstabe. Das Wasser circulirt in eisernen Röhren von 1 Zoll äußerem und $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser. Es wird im unteren Theile des Hauses im Keller erwärmt, steigt in die Höhe, die Wärme wird durch die Metallröhre ausgestrahlt und es kehrt dann zurück. Der Theil BC, welcher nahezu $\frac{1}{6}$ der ganzen Röhrenlänge umfaßt, liegt in einem Ofen von Mauerwerk. Sobald das Wasser eine hinreichende Menge Wärme aufgenommen hat, steigt es in der Röhre a bis ins oberste Stockwerk; dort ist ein mit einem Sicherheitsventile versehener Kasten D angebracht, der geräumig genug ist, um der Expansion der Flüssigkeit zu entsprechen. Von dort gehen in unserer Zeichnung zwei Röhren aus, die eine circulirt in dem Raume des oberen Stockwerks, die zweite geht in die mittlere Etage und von dort in die untere, beide vereinigen sich aber wieder in der Röhre b und kehren endlich in den unteren Theil der Röhre BC im Ofen zurück. Das Wasser folgt diesem Lauf, es wird warm, steigt, giebt seine Wärme ab und wird durch wärmeres verdrängt. Dieser Apparat ist so einfach, mit verhältnißmäßig geringen Kosten herzustellen, die Temperatur der Räume stets gleichmäßig, daß er verdiente, allgemeiner angewendet zu werden. Die Ersparniß an Brennmaterial würde gewiß bald die Kosten decken. Die Länge der Röhren muß sich dabei natürlich nach der Größe des zu erwärmenden Raumes richten; bei großen Zimmern würde man sie an den Wänden entlang leiten, dort auf passende Weise drapiren; in kleineren würde eine Schlangenröhre hinreichen, die sich leicht in dem Gehäuse eines eisernen Ofens verbergen ließe.

Fig. 926.

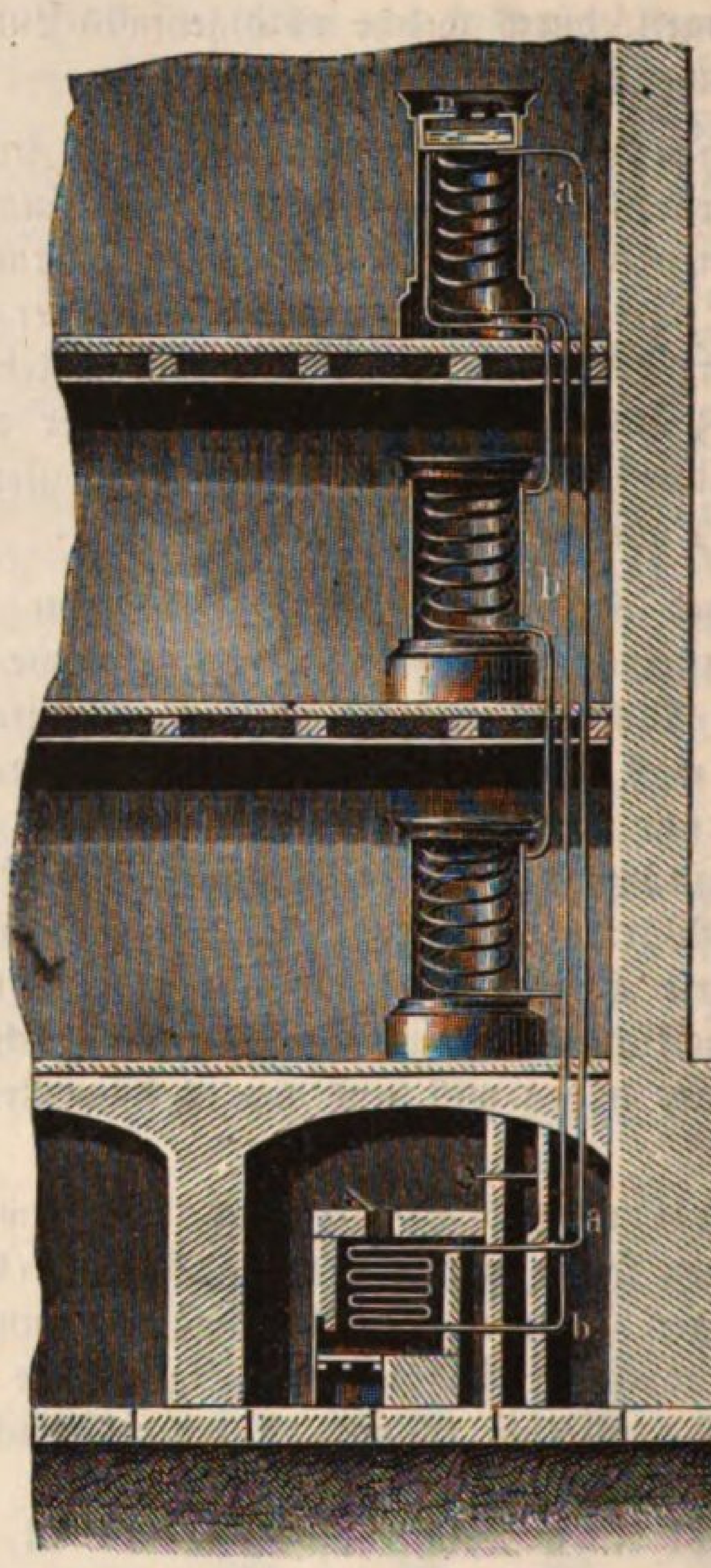
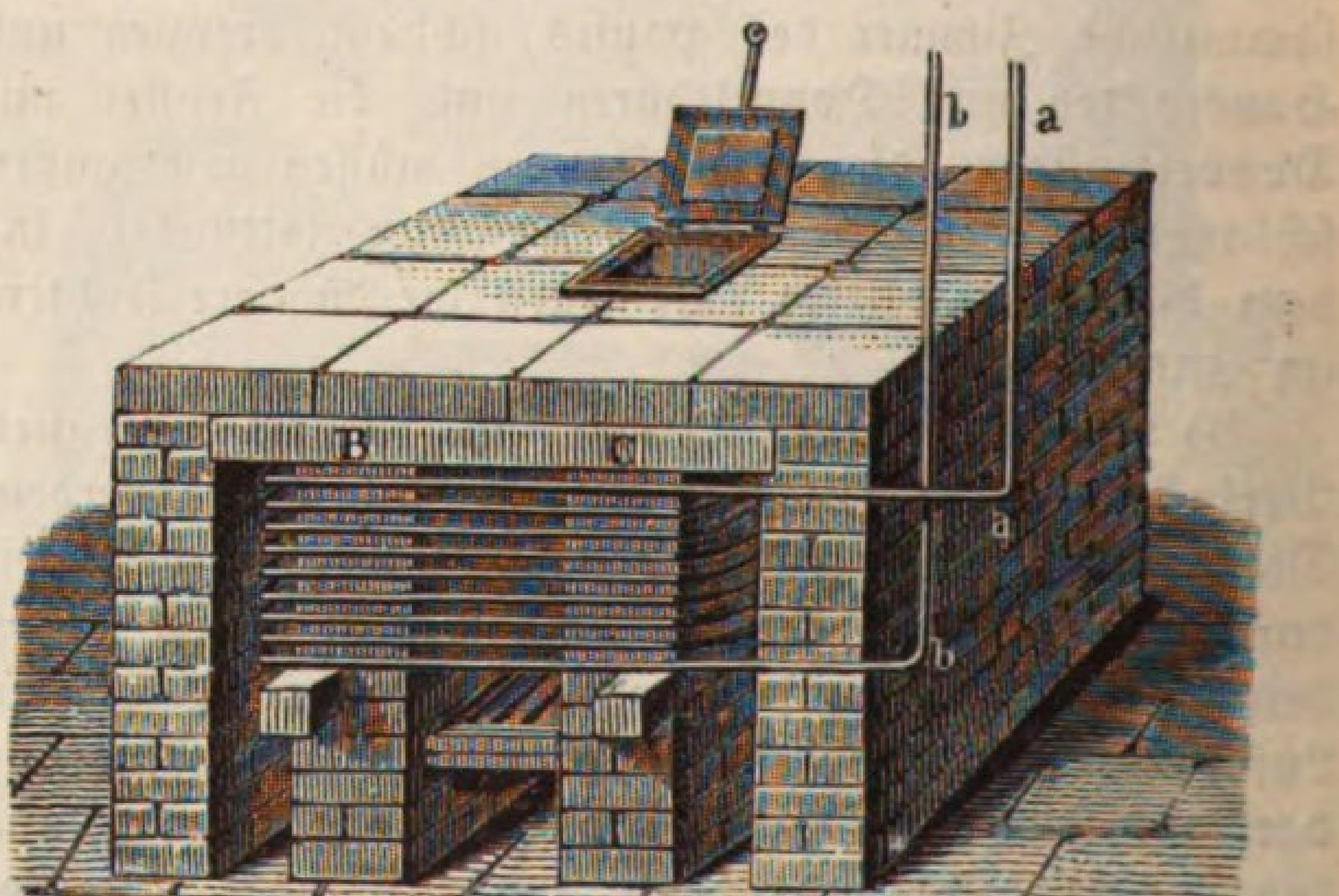


Fig. 927.



Auf ganz ähnliche Weise erwärmt man große Wassermassen, die z. B. in den Reservoirs der Schwimmbäder vorhanden sind und sonst nur schwierig auf einer gleichmäßigen Temperatur zu erhalten wären. Man bringt zu dem Zwecke in einem unter dem Bade befindlichen Raum einen kleinen Dampfkessel an, der ganz mit Wasser gefüllt ist. Dieser steht durch zwei Röhren mit

dem unteren Theile des Bades in Verbindung. Die eine Röhre geht bis nahe auf den Boden des Kessels, die andere mündet in seinem oberen Theile. Sobald das Wasser erwärmt wird, steigt es durch die letztere in die Höhe, bis an die Oberfläche des Bades; von dort gelangt ein anderer Theil durch die erstere Röhre bis auf den Boden des Kessels, der Kreislauf dauert auf diese Weise fort, bis man die richtige Temperatur erreicht hat und das Feuer dämpft. Man braucht dann nur noch ein gelindes Feuer unter dem Kessel zu unterhalten, um stets eine gleichmäßige Temperatur zu haben.

4) Wasserdampfheizung, in ähnlicher Weise, wie Wasserheizung ausgeführt, ist wirksamer. Sie eignet sich besonders für Fabriken, welche mit Hochdruckmaschinen arbeiten, oder für sehr ausgedehnte continuirlich bewohnte Anstalten.

5) Luftheizung. In einem geschlossenen Raume im Souterrain eines Hauses wird die Luft mittelst eines Ofens erhitzt und durch Röhren in die verschiedenen Zimmer geleitet. Diese Heizmethode, wohl der Raumersparung wegen oder zur gleichzeitigen Heizung einer großen Anzahl von Zimmern häufig angewendet, ist bei nicht gleichzeitiger Entwicklung von Wasserdampf in der Zimmerluft ungesund und gewährt keine bessere Benutzung der Wärme, als gewöhnliche Oefen, wenn durch die langen Leitungsröhren Wärme verloren geht. Die Gegenstände in der Nähe der Wärmeröhren werden allmälig so trocken, daß sie leicht Feuer fangen, was eher, als bei Wasserheizung möglich ist, weil man die Temperatur der warmen Luft nie so genau reguliren kann.

6) Gasheizung. Die Heizung mit Leuchtgas findet nur eine beschränkte Anwendung und ist auch noch zu kostspielig, um eine verbreitete Einführung zu erlangen (s. gasförmige Brennstoffe).

B. Flüssige Heizstoffe. — Heizstoffe. Dieselben werden meist nur auf Lampen (Weingeist, gereinigtes Rüböl ꝛc.) gebrannt und für häusliche Zwecke, in chemischen Laboratorien u. dgl. benutzt. Die Lampen, von deren Construction im Artikel Leuchtstoffe weiter die Rede sein soll, sind entweder mit einem runden soliden Docht (Weingeistlampen), einem platten Docht (Löthrohrlampen) oder cylindrischem Docht (Argand'sche Brenner, z. B. Bd. I. S. 636, Fig. 138) versehen und ihre Wirkung kann durch Einblasen von comprimirter Luft in die Flamme erhöht werden. Dies geschieht meist mittelst einer Spinne oder eines Löthrohrs. Die Plattner'sche Spinne (Fig. 928) besteht aus einer hohlen Messingkugel *a* mit Messingröhre *b*, deren offenes Ende ein elastisches Rohr aufnimmt, welches aus einem Blasbalg Wind von etwa 13 Linien Quecksilberpressung herzuführt. Fünf aus der Messingkuppel ablaufende conische Messingröhren *c* sind so gebogen, daß das gerade auslaufende Ende einer jeden derselben mit der Achsenlinie der cylindrischen Dille für den Docht einen Winkel von etwa 12° bildet und das Ende selbst von der Außenseite der Dille nur wenig absteht. Die Oeffnungen der Röhren sind so weit, daß man mit einer mäßigen Stricknadel hinein fahren kann; vor dieselben werden, nach Art eines Löthrohres, Aufsteckspitzen geschoben, durch deren Oeffnung eine Nähnadel geht. *g* Hülse, in welcher sich die Spinne um ihre Achse dreht.

Fig. 928.

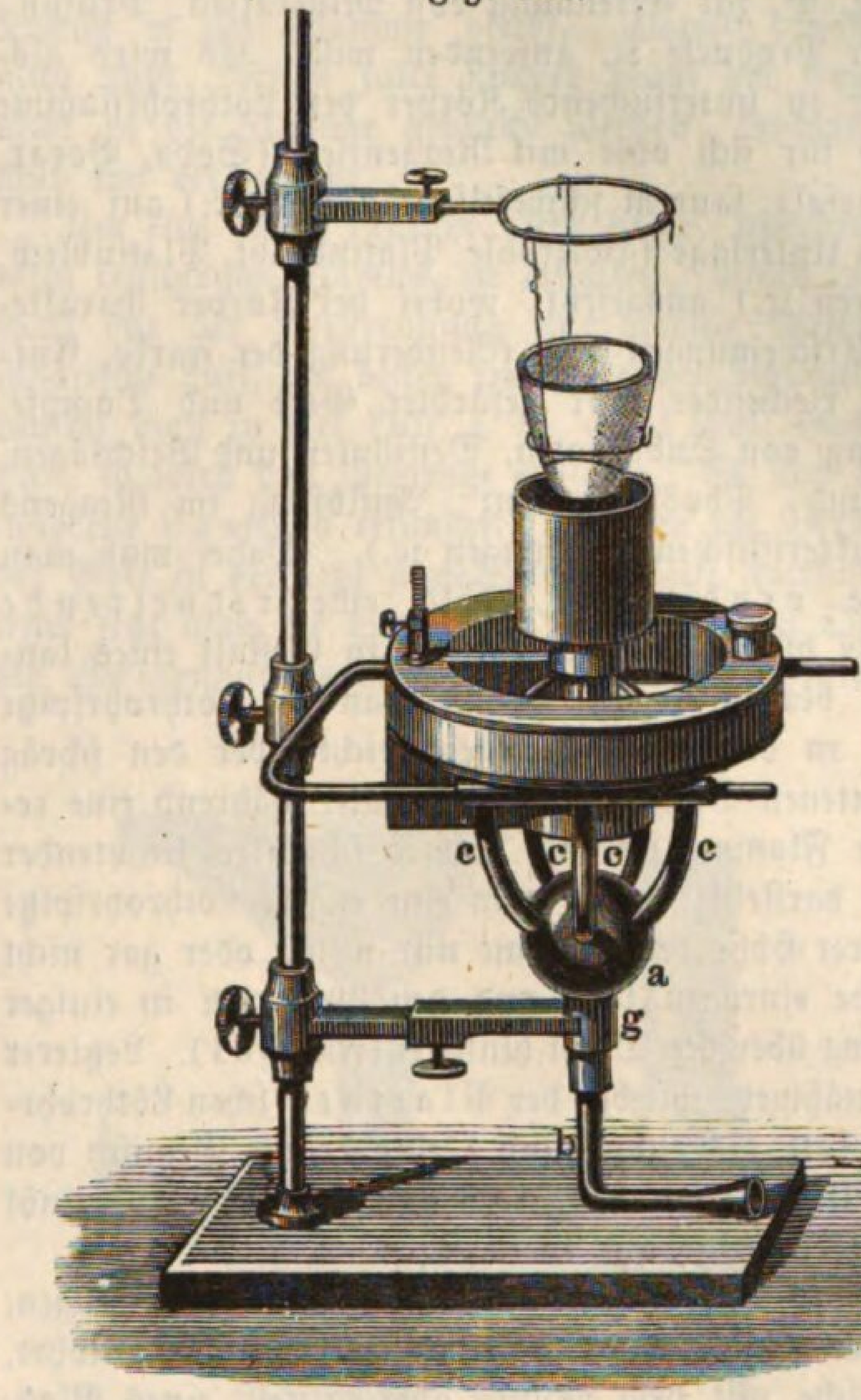


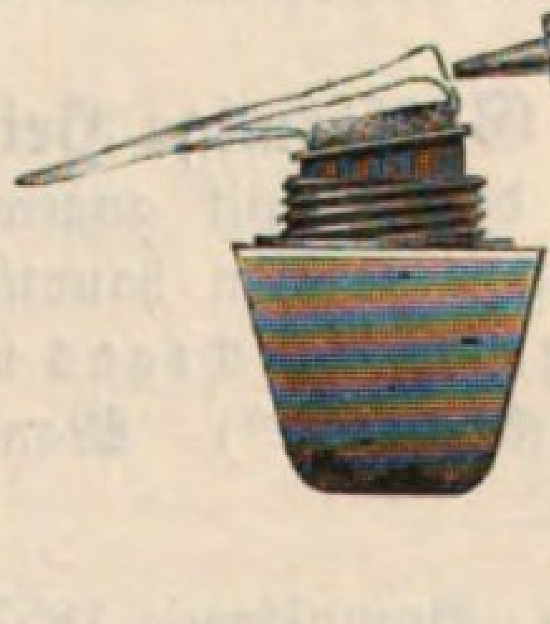
Fig. 929.



Fig. 930.



Fig. 931.



Das Löthrohr*) (Fig. 929) besteht aus einer 200 Millim. langen conischen Röhre *a* mit Hornmund-

*) Berzelius, Anwendung des Löthrohrs in der Chemie ꝛc., Nürnberg 1844; Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohr, Leipzig 1866; Scheerer's Löth-

stück b und 20 Millim. langem Windkasten c, in welchen eine Röhre d eingedreht wird, welche vorn mit einer Platinspitze mit 0,4 Millim. weitem Loche versehen ist, wenn man dieses Instrument für wissenschaftliche Zwecke, z. B. zur Erkennung von Mineralien, Prüfung chemischer Producte ꝛc. anwenden will. Es wird alsdann der zu untersuchende Körper der Löthrohrflamme entweder für sich oder mit Reagentien (Soda, Borax, Phosphorsalz, saurem schwefelsauren Kali ꝛc.) auf einer passenden Unterlage (Holzkohle, Platindraht, Platinblech, Glasröhren ꝛc.) ausgesetzt, wobei der Körper charakteristische Erscheinungen zeigt (Aenderung der Farbe, Entwicklung riechender oder gefärbter Gase und Dämpfe, Entstehung von Sublimaten, Destillaten und Beschlägen, Schmelzung, Phosphorescenz, Auflösung im Reagens mit charakteristischen Färbungen ꝛc.). Dabei muß man bald eine oxydirende, bald eine reducirende Flamme blasen. Erstere entsteht in Gestalt eines langen rein blauen Kegels, wenn man die Löthrohrspitze etwa $^1/_3$ in die Flamme hinein dicht über den schräg abgeschnittenen Docht (Fig. 930) hält, während eine reducirende Flamme sich als langer schmaler leuchtender Cylinder darstellt, wenn man eine engere Löthrohrspitze in mittlerer Höhe der Flamme nur wenig oder gar nicht in dieselbe einragen läßt und den Luftstrom in einiger Entfernung über den Docht hinleitet (Fig. 931). Letzterer ist zweckmäßiger, wie bei der Plattner'schen Löthrohrlampe, platt als rund, und Oel oder ein Gemisch von 6 Vol. Alkohol von 86 Proc. und 1 Vol. Terpentinöl geben stärkere Hitze als Weingeist.

Wo es nur darauf ankommt, Hitze zu erzeugen, bedient man sich einer gekrümmten conischen Röhre, durch welche mit dem Munde oder mittelst eines Blasbalges Luft in eine Flamme eingeführt wird (Löthrohr der Metallarbeiter, Glasbläserlampe).

Neuerdings in Amerika angestellte Versuche, das Petroleum*) als Heizmaterial für Dampfschiffe anzuwenden, sollen sehr günstig ausgefallen sein, indem mit Petroleum ein Dampfer die See unter Dampf drei Mal so lang mit weniger Arbeit und größerer Oekonomie halten kann, als mit einem gleichen Gewicht Steinkohlen. Auch fallen, weil das Petroleum keinen Rauch, sondern nur einen wäßrigen Dunst erzeugt, die Rauchkamine weg. Nach Storer verdampft 1 Kilogr. Anthracit 5,1 und 1 Kilogr. rohes Petroleum 10,36 Pfd. Wasser und hinsichtlich der Schnelligkeit der Hochdruckdampfbildung übertrifft das Petroleum den Anthracit um 114,3 Proc.

C. **Gasförmige Heizstoffe.** — Heizstoffe. Zu den in der Technik angewendeten gasförmigen Brennmaterialien gehören hauptsächlich Gichtgase, Generatorgase, Leuchtgas und Wasserstoffgas.

Gichtgase**). Man versteht unter Gichtgasen im Allgemeinen die aus irgend einem Ofen unter gewöhnlichen Umständen unbenutzt entweichende Flamme, benennt aber häufig damit nur die der Mündung von Schachtöfen entströmenden brennbaren Gase, deren wirksamer Hauptbestandtheil — neben Stickstoff der Luft, wenig Wasserstoff und Kohlenwasserstoff und mehr Kohlensäure — Kohlenoxydgas ist. Dieses entsteht dadurch, daß die beim Verbrennen des Kohlenstoffs vor der Form der Schachtöfen gebildete Kohlensäure beim Durchstreichen der darüber befindlichen Kohlenschichten Sauerstoff abgiebt und in Kohlenoxydgas übergeht. Von der Zusammensetzung und Heizkraft (Hohofengase Bd. II. S. 247; Cupoloofengase Bd. II. S. 265; Frischfeuergase Bd. II. S. 295) und von den Methoden zur Auffangung der Gichtgase (Bd. II. S. 176. 227. 249) war an den angezeigten Stellen bereits die Rede.

Die ersten Versuche, die Gichtgase der Hohöfen zum Erzrösten, Kalkbrennen ꝛc. zu verwenden, geschahen von Aubertot 1814; 1836 benutzte dieselben Sire zum Eisenpuddeln und kurz darauf (1837) nahm der würtembergische Bergrath Faber du Faur zu Wasseralfingen ein Patent auf die Benutzung der Hohofengichtgase zur Frischeisenbereitung in Flammöfen. Aus angeführten Ursachen (Bd. II. S. 249) ist man immer mehr davon abgegangen, die Gichtgase zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen zu benutzen; dagegen hat ihre Anwendung da, wo mindere Hitzen hervorzubringen sind und der Gasstrom nicht ganz constant zu sein braucht, zu wesentlichen Brennstofferspàrungen geführt, z. B. zur Erhitzung der Gebläseluft (Bd. II. S. 202. 260. 262), zum Rösten der Eisensteine (Bd. II. S. 154), zur Cementstahlbereitung (Bd. II. S. 412), zur Dampfkesselfeuerung, zum Kalkbrennen ꝛc. Es genügt in solchen Fällen, den Gasen zur Verbrennung gewöhnliche atmosphärische Luft zuzuleiten; zur Erzeugung höherer Temperaturen muß die Luft gepreßt sein und sie wird dann zweckmäßig durch mehrere Düsen in den Gasstrom eingeführt, ähnlich wie Fig. 507 Bd. II. S. 339 nachweist.

Generatorgase*). Hierunter versteht man in eigenen Schachtöfen (Generatoren) aus festen Brennstoffen erzeugte Gase, welche, in ähnlicher Weise wie die Gichtgase gebildet, als brennbaren Bestandtheil hauptsächlich Kohlenoxydgas, aber in größerer Menge, enthalten, überhaupt von beigemengten Dämpfen freier sind und in continuirlichem Strome erfolgen, so daß diese Gase zur Erzeugung der höchsten Temperaturen benutzt werden. Es ist vortheilhaft, feste Brennstoffe zuvor in Gase zu verwandeln, wenn jene wegen ihrer feinen Zertheilung (Grus von mageren Steinkohlen, Braunkohlen und Torfklein, Sägespäne) oder wegen großen Aschengehalts sich zur directen Verbrennung nicht eignen. Auch kann sich in speciellen Fällen eine Vergasung guten Brennmaterials empfehlen, weil sich z. B. durch Gas das Feuer besser leiten läßt. Dabei ist jedoch nicht unberücksichtigt

rohrbuch, Braunschweig 1857; Kerl, Leitfaden bei qualitativen und quantitativen Löthrohruntersuchungen, Clausthal 1862; Glasbläserlampen: in Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch, 1856, Bd. II. S. 126.

*) Dingler's Journ. 172, 71; Polyt. Centralbl. 1866, S. 565; Wagner's Jahresber. 1865, S. 768.

**) Kerl, Metallurgische Hüttenkunde. 2. Aufl. Bd. I. S. 304; v. Mayrhofer in Oesterr. Zeitschr. 1861; Riemann und Fernquist in Berg- u. Hüttenm. Zeitung, 1865, S. 257.

*) Kerl, l. c. Bd. I. S. 324; Zerrenner, Metallurgische Gasfeuerung, Wien 1856; Bischoff, Die indirecte Nutzung der rohen Brennmaterialien, Quedlinburg 1856.

zu lassen, daß die Gesammtwärme, welche ein fester Brennstoff beim directen vollständigen Verbrennen entwickelt, größer ist, als wenn man denselben erst in Kohlenoxydgas verwandelt und dieses verbrennt (S. 153).

Die erste Anwendung der Feuerung mit Generatorgasen geschah durch **Bischoff** in Mägdesprung am Harz im Jahre 1839; besonders ausgebildet ist dieselbe im Jahre 1842 von v. **Scheuchenstuel** auf österreichischen Hüttenwerken zum Puddeln und Schweißen des Eisens.

Scheerer fand die Zusammensetzung von Generatorgasen dem Gewichte nach wie folgt:

	Holz.		Torf.	Holzkohle.	Kohks.
Stickstoff	53,2	55,2	63,1	64,9	64,8
Kohlenoxydgas	34,5	21,2	22,4	34,1	33,8
Kohlensäure	11,6	22,0	14,0	0,8	1,3
Wasserstoffgas	0,7	1,3	0,5	0,2	0,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

	Holz.		Torf.	Holzkohle.	Kohks.
Absoluter Wärmeeffect	0,095	0,084	0,063	0,079	0,075
Specifischer Wärmeeffect	0,000124	0,000109	0,000082	0,000103	0,000098
Pyrometr. Wärmeeffect	1325° C.	1165° C.	1070° C.	1260° C.	1240° C.

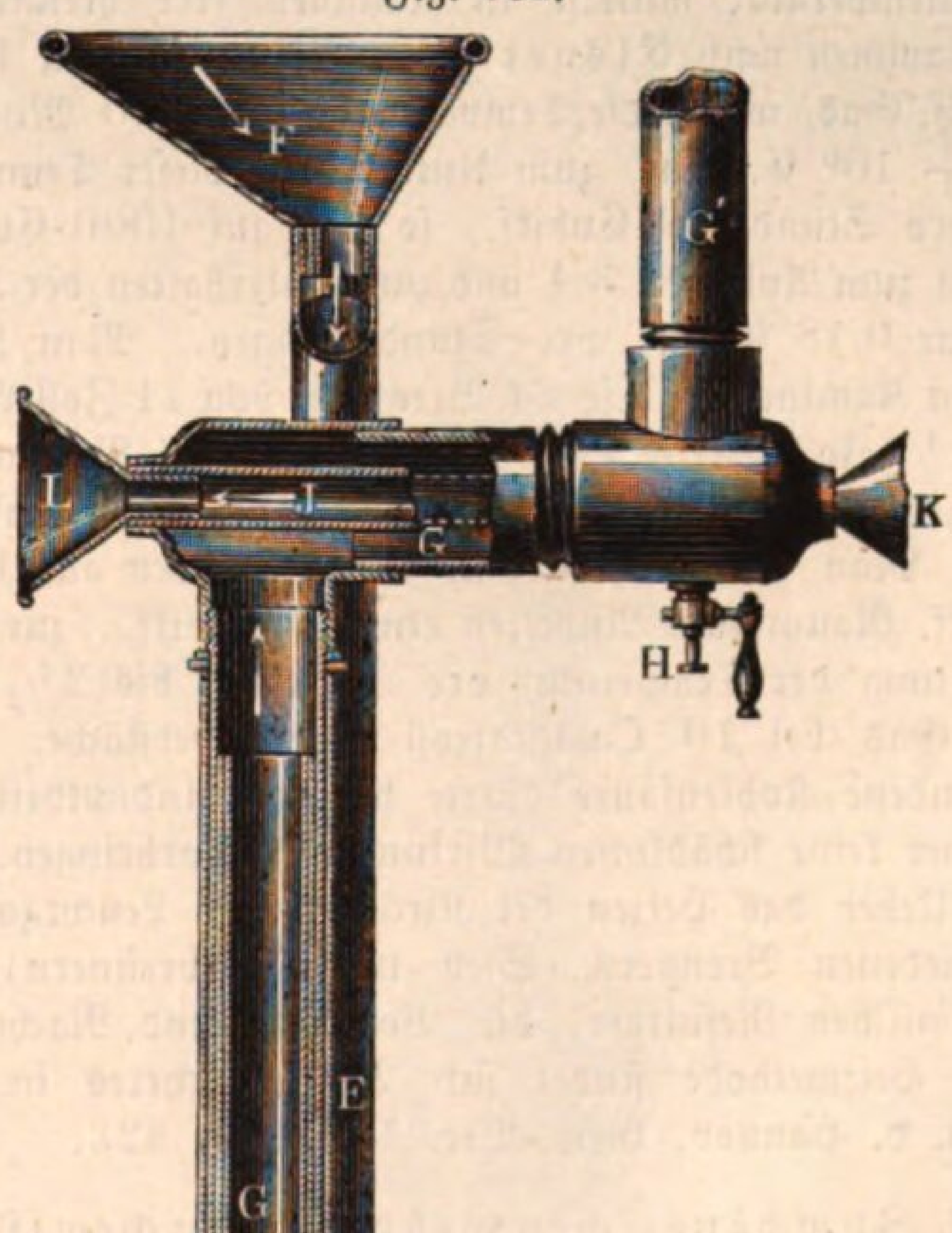
Das Nähere über die Construction der Gasgeneratoren und den Gasofenbetrieb ist bereits Bd. II. S. 333 mitgetheilt. Da die Gase meist zur Erzeugung höherer Temperaturen verwendet werden, so geschieht deren Verbrennung häufiger durch Gebläse, als durch Zugluft und zwar besser nach dem Kärnthner Princip durch Zuleitung von Wind durch einen Schlitz oder eine Röhre oberhalb der Feuerbrücke (Bd. II. S. 325. 342. 343. 347), als nach dem älteren Wasseralfinger Princip durch Düsen (Bd. II. S. 338. 339). Man nennt diesen Verbrennungswind **Oberwind** im Gegensatz zu dem zuweilen unter den Rost des Generators geleiteten **Unterwind** (Bd. II. S. 342, Fig. 511). Durch Erhitzung des Oberwindes läßt sich die Temperatur steigern und diese wird auf das Maximum gebracht, wenn außer der Verbrennungsluft auch die Generatorgase noch besonders erhitzt werden, wie dies nach dem **Siemens**'schen Regeneratorprincipe (Bd. II. S. 423, Fig. 544. 545) geschieht.

Leuchtgas. Das Leuchtgas ist seiner größeren Hitzeentwicklung wegen dem Kohlenoxydgas, welches in den Gicht- und Generatorgasen noch mit anderen unbrennbaren Gasen gemengt, vorzuziehen; wegen seiner Kostspieligkeit ist seine Anwendung als Heizmaterial immer noch ziemlich beschränkt. Man benutzt dasselbe unter Anderem:

A. Zur **Zimmerheizung** besonders in solchen Fällen, wo ein mit Schornstein nicht versehener Raum schnell und einfach zu erwärmen ist. Gegen die gewöhnliche Heizung bietet die Gasheizung größere Reinlichkeit und Bequemlichkeit dar. Das Gas muß frei von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sein, damit dasselbe beim Verbrennen keine schweflige Säure entwickelt. Der höhere Preis des Leuchtgases als Brennstoff gegen Steinkohlen wird unter Anderem dadurch wesentlich ausgeglichen, daß 1 Kilogr. Leuchtgas 11580 und 1 Kilogr. Steinkohle von mittlerer Qualität nur 7000 Wärmeeinheiten entwickelt und bei ersterem sämmtliche daraus erzeugte Wärme nutzbar wird, während bei gewöhnlichen Oefen weit über die Hälfte davon im Schornstein unnütz entweicht. Auch kann das heizende Leuchtgas gleichzeitig als Leuchtmittel dienen. In diesem Falle muß dessen Verbrennung direct, ohne vorherige Zumischung von Luft erfolgen, damit leuchtender, fein zertheilter Kohlenstoff in der Flamme bleibt. Damit dieselbe dann nicht rußt, dürfen kalte Körper behuf der Erwärmung nicht in die Flamme gebracht werden, sondern dieselbe muß frei verbrennen.

Um eine nicht rußende, sehr heiße, allerdings aber nicht leuchtende Flamme zu erhalten, mischt man dem Gase vor der Verbrennung eine gewisse Menge atmosphärische Luft, am besten einen gleichen Raumtheil, bei; nimmt man zu viel Luft, z. B. auf 1 Vol. Gas 3 Vol. Luft, so wird das Gemenge explosiv. Es sind nun verschiedene **Lampen** erfunden, in denen die Verbrennung der Gase in der letzt angegebenen Weise stattfindet; seltener setzt man die Lampen in einen eisernen Ofen, läßt die Verbrennungsproducte in demselben circuliren und

Fig. 932.



leitet sie dann in einen Schornstein ab, als daß man zur besseren Ausnutzung der Wärme die Lampen in einem Ofen oder Kamin ohne Abzugsrohr frei brennen und die Verbrennungsproducte ins Zimmer treten läßt. Von der Einrichtung solcher für die Zimmerheizung taug-

licher Lampen (von Elsner, Bunsen u. A.), welche aber auch für andere Zwecke zu verwenden sind, soll weiter unten die Rede sein. — Speciell nur für Zimmerheizung bestimmt ist nachstehende Einrichtung von Brown (Fig. 932). *A* Gaslampe mit Zugglas *B* und dem umgebenden Glascylinder *C*. *D* Luftreservoir, in welches durch mehrere oben mit Trichtern *F* versehene Röhren *E* die verdorbene Zimmerluft ein- und durch eine Oeffnung oben im Deckel des Behälters *D* durch ein Drahtnetz nach der Flamme zieht. Die heißen Verbrennungsproducte steigen in der Röhre *G* auf und entweichen durch *G'* ins Freie. Mittelst des Hahnes *H* kann etwa condensirtes Wasser abgelassen werden. Zur Erwärmung der Zimmerluft ist die Röhre *J* vorhanden, welche einerseits bei *K* ins Freie, andererseits bei *L* ins Zimmer mündet. Die bei *K* eintretende frische kalte Luft wird in der Röhre *J* erwärmt und strömt in diesem Zustande ins Zimmer aus (Dingler's Journ. 170, 269).

Zum Anheizen der Berliner Domkirche von 560000 Cubikf. Inhalt bei — 3° C. Außen- und — 1° C. Innentemperatur mittelst in Kaminen frei brennender Gasflammen nach Elsner'schem Princip gingen 1900 Cubikf. Gas, wobei die Temperatur binnen 40 Minuten auf + 10° C. kam, zum Unterhalten dieser Temperatur pro Stunde 99 Cubikf., so daß auf 1000 Cubikf. Raum zum Anheizen 3,4 und zum Unterhalten der Temperatur 0,18 Cubikf. pro Stunde gingen. Man heizte in acht Kaminen mit je 24 Brennern von 11 Zoll Länge und 1½ Zoll Breite bei 3168 Quadratzoll Brennoberfläche, also pro 1000 Cubikf. Raum bei 5,7 Quadratzoll. Man rechnet sonst bei Wohnzimmern auf 1000 Cubikf. Raum zum Anheizen etwa 5 Cubikf., zur Unterhaltung der Temperatur pro Stunde 2 bis 2½ Cubikf. Gas bei 10 Quadratzoll Brennoberfläche. Die entstandene Kohlensäure dürfte bei der Undichtheit der Zimmer keine schädlichen Wirkungen hervorbringen.

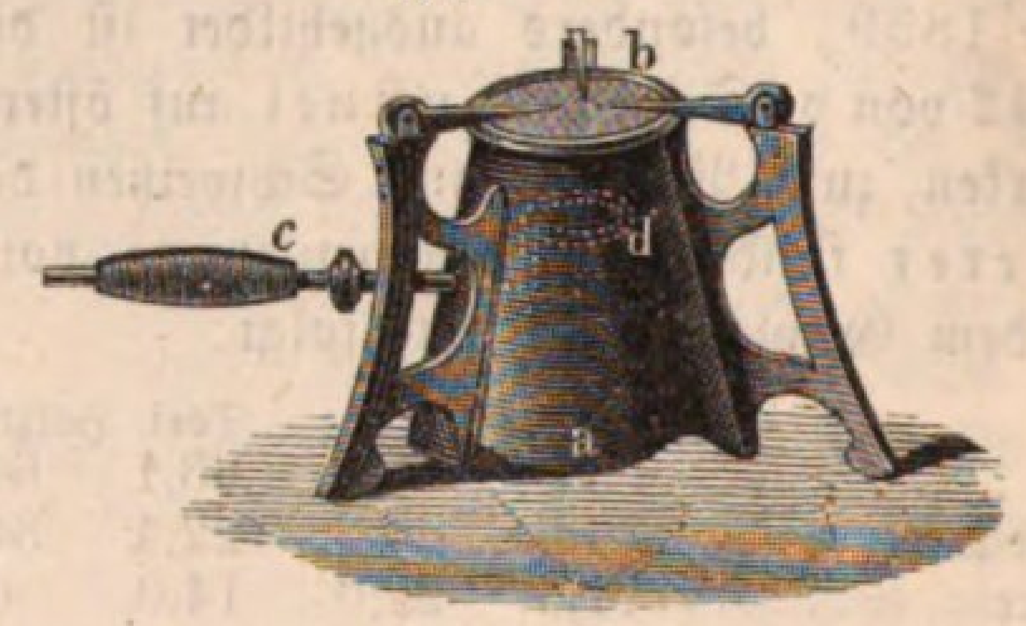
Ueber das Heizen der Kirchen durch Leuchtgas in verschiedenen Brennern (Sieb- und Kopfbrennern), die ökonomischen Resultate, die Vortheile und Nachtheile dieser Heizmethode findet sich Ausführlicheres in den Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1861, S. 323.

B. Zum häuslichen Gebrauch, in chemischen Laboratorien rc. behuf Erwärmens, Kochens, Abdampfens, Glühens, Schmelzens u. dgl. m. Seltener läßt man das Gas direct verbrennen, — mittelst eines Argandbrenners mit Zugglas, über welchem in geringer Entfernung das zu erhitzende Gefäß aufgestellt wird, oder durch eine größere Zahl frei brennender Flämmchen, welche einem ringförmig oder im Zickzack gebogenen Kupfer- oder Messingrohr entströmen, — als durch vorherige Mischung des Gases mit gewöhnlicher oder gepreßter Luft in Lampen.

1) Von den mit gewöhnlicher Luft gespeisten Lampen haben hauptsächlich diejenigen von Elsner und Bunsen in der Technik Anwendung gefunden.

Elsner's Lampe (Siebbrenner, Fig. 933) besteht aus einem abgestumpft conischen Mantel *a* von Gußeisen, Eisen- oder Messingblech, dessen obere Mündung durch ein feines Messing- oder Eisendrahtsieb *b* oder eine feingelochte Blechscheibe geschlossen ist. Ein das Sieb haltender Ring wird zur Auswechselung desselben nach dem Durchbrennen entweder aufgeschroben oder mittelst Bajonetverschlusses gehalten. Das mittelst eines Kautschukrohres entweder durch den Handgriff *c* der Lampe

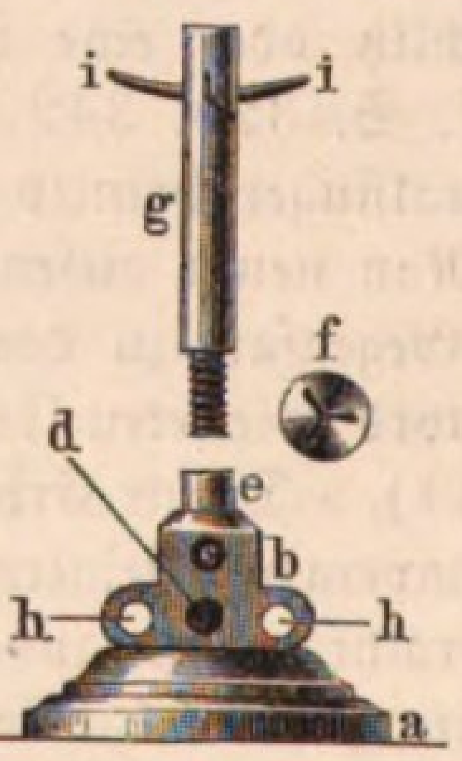
Fig. 933.



oder durch ein besonderes Rohr ins Innere geleitete Gas strömt je nach der Größe der Lampe entweder nur durch eine Oeffnung oder durch viele kleine Löcher in einen Ring *d* aus, mischt sich mit Luft und läßt sich oberhalb des Siebes entzünden. Diese Lampe wird für häusliche Zwecke in den mannigfachsten Modificationen angewendet.

Bunsen's Gaslampe, in chemischen Laboratorien am häufigsten in Anwendung, hat einen etwa 70 Millim. breiten Fuß *a* (Fig. 934), auf diesem einen oben etwas schräg zulaufenden Messingkörper *b* von 25 Millim. Höhe und 16 Millim. Breite mit cylindrischer Höhlung von 12 Millim. Tiefe und 10 Millim. Weite. In 4 Millim. Entfernung vom oberen Rande hat jede Seite eine zum Innern führende 8 Millim. weite Oeffnung *c* zum Luftzutritt. Das Gas wird mittelst eines Kautschukschlauches in das 1 Millim. unter der einen Oeffnung *c* befindliche Ansatzrohr *d* von 4 Millim. Durchmesser geleitet, gelangt in die inmitten des Messingkörpers *b* befindliche Röhre *e*, welche oben 4 Millim. dick, unten etwas dicker ist und 3 Millim. über den Rand von *b* hervorragt, strömt durch drei Spalten *f*, jede von 1 Millim. Länge und ⅓ Millim. Oeffnung, in die aufgeschrobene Messingröhre *g* von 9 Millim. Weite und 90 Millim. Länge aus, mischt sich hier mit der durch *c* zutretenden Luft und verbrennt an der Mündung. Mittelst der beiden Löcher *h* läßt sich die Lampe an einem Stativ verschieben und sechs Radien *i* sind zum Tragen eines blechernen Schornsteines bestimmt. Durch mehrere neben einander gestellte Gasmischungsröhren läßt sich der Effect verstärken. Eine sehr zweckmäßige Einrichtung dieser Lampen von v. Schwarz besteht darin, daß man die Mündung der Röhre *g* mit einem Kopf aus Speckstein versieht, aus welchem das Gasgemisch seitlich und oben ausströmt. Die Flamme breitet sich dabei auf einen größeren Raum aus und bei der geringeren Wärmeleitungsfähigkeit des Kopfes wird einem Zurückschlagen der Flamme vorgebeugt. Zur Unterhaltung einer gleichmäßigen Temperatur mittelst Gasflammen, z. B. in Laboratorien bei Digestionen, Abdampfungen,

Fig. 934.

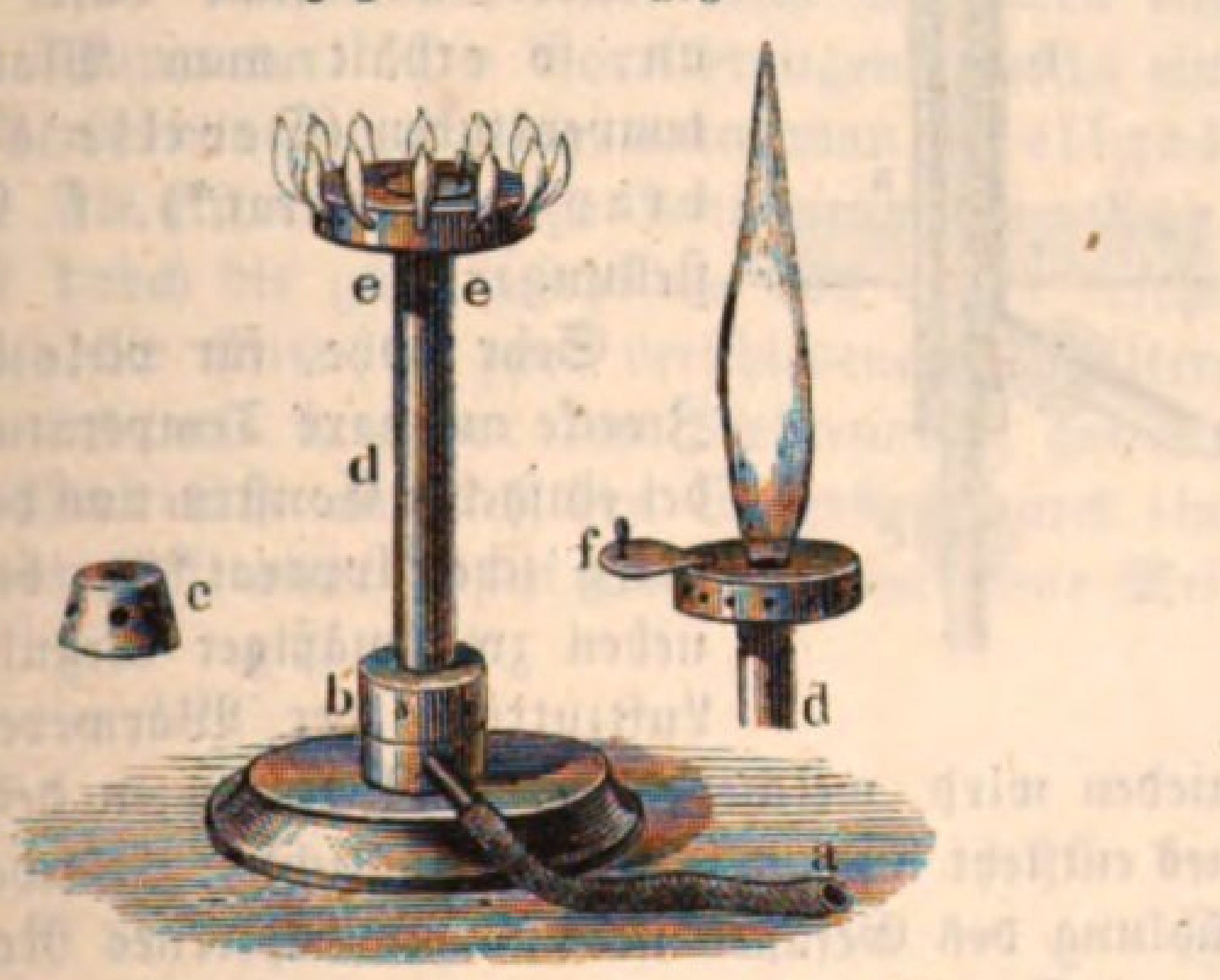


Luftbädern ꝛc. läßt sich Kemp's Thermostat*) sowohl mit der Elsner'schen, als mit der Bunsen'schen Lampe combiniren.

Dadurch, daß man den zu erhitzenden Tiegel ꝛc. in einer 115 Millim. hohen und 70 Millim. weiten Thonesse mit 8 Millim. dicken Wänden aufhängt und den Bunsen'schen Brenner darunter setzt, läßt sich nach Erdmann die Temperatur wesentlich steigern, und als Ersatz des Löthrohrgebläses versieht Bunsen seinen Brenner mit einem auf die Radien *i* gestellten Schornstein von 30 Millim. oberer und 55 Millim. unterer Weite und solcher Höhe, daß dessen Mündung 45 Millim. über dem Gasausströmungsrohr sich befindet. Man regulirt dabei den Luftzutritt durch Auf- und Abschrauben einer Muffe über den Löchern *c* des nun rund hergestellten Körpers *b***).

Griffin***) hat sehr zweckmäßige Gaslampen für Laboratorien construirt. Bei dem im Ganzen 305 Millim. hohen Gasbrenner (Fig. 935 u. 936) tritt das

Fig. 935. Fig. 936.



Leuchtgas durch *a*, wie bei dem kleineren Bunsen'schen Brenner in den Behälter *b*, wo die Mischung mit atmosphärischer Luft stattfindet, welche durch Löcher eintritt. Der Luftzutritt wird durch einen um *b* drehbaren Messingring *c* regulirt, dessen Oeffnungen bei richtiger Stellung mit denen von *b* zusammenfallen. Das Gasgemisch tritt durch die 25,4 Millim. weite Röhre *d* in die 101,6 Millim. weite gußeiserne, in den oberen Theil des Rohres *d* einschiebbare Büchse *e*, welche an den Seiten mit Löchern versehen ist und oben eine durch einen Schieber *f* verschließbare Oeffnung hat. Will man die Flamme zum Abdampfen benutzen, so erhält dieselbe die Gestalt der Fig. 935, wenn zum Glühen und Schmelzen, wendet man die einfache Flamme der Fig. 936 an. Behuf Verkleinerung der Flamme beschränkt man mittelst *c* erst den Luftzutritt, dann den Zutritt des Gases, zur Vergrößerung vermehrt man zuerst letzteren, dann ersteren. Tritt bei passender Verminderung des Gases noch ein Rußen ein, so sind die Oeffnungen, durch welche das Gas aus der Röhre *a* in den Behälter *b* strömt, zu weit und zu direct unter dem Centrum des Rohres *d*. Eine kleinere Lampe hat 176 Millim. Totalhöhe, ein 95 Millim. hohes und 16 Millim. weites Rohr *d* und einen eisernen Aufsatz *e* von 52 Millim. Durchmesser.

Behuf des Kochens und Abdampfens stellt man die große Lampe unter einen Dreifuß, welcher einen mit Graphit oder feuerfestem Thon ausgekleideten Mantel von Eisenblech trägt, auf dessen drei Armen die Schale ruht. Der Mantel ist unten bis auf eine Oeffnung geschlossen, durch welche die Röhre *d* hindurchragt und Luft einströmt. Der Ofen ist im Ganzen 14 Zoll (1 Zoll = 25,4 Millim.) hoch bei 9 Zoll Durchmesser; die Arme tragen Porzellanschalen von 16 bis 18 Zoll Durchmesser und die runde Oeffnung im Boden des Eisenmantels ist 2 Zoll weit. Bei $^1/_4$ Zoll weitem Gaszuströmungsrohr verbraucht man stündlich etwa 33 Cubikf. Gas (1 Cubikf. = 28,3 Cubikdecimeter), bringt 9 Liter Wasser in 30 Minuten zum Sieden und verwandelt in einer Stunde mehr als 4,5 Liter Wasser in Dampf.

Zum Glühen $4^1/_4$ bis $4^3/_4$ Zoll hoher Thontiegel bedient sich Griffin der in den Fig. 937 u. 938 dargestellten Vorrichtung.

Fig. 937.



a Gasbrenner ohne Aufsatzbüchse, *b* eiserner Dreifuß, *c* Luftzuführungsrohr, *d* feuerfeste Thonplatte, auf welcher ein mit drei Vorsprüngen versehener gußeiserner Ring *e* zum Tragen des Tiegels, *f* Dom, *g* Esse, 24 Zoll hoch und $3^1/_2$ Zoll weit, mit Dämpfer *h*. Die Höhe des Apparats bis zum Ende des Domes *f* beträgt 24 Zoll, der äußere Durchmesser des letzteren 8 Zoll. Nachdem der Tiegel eingestellt, zündet man das

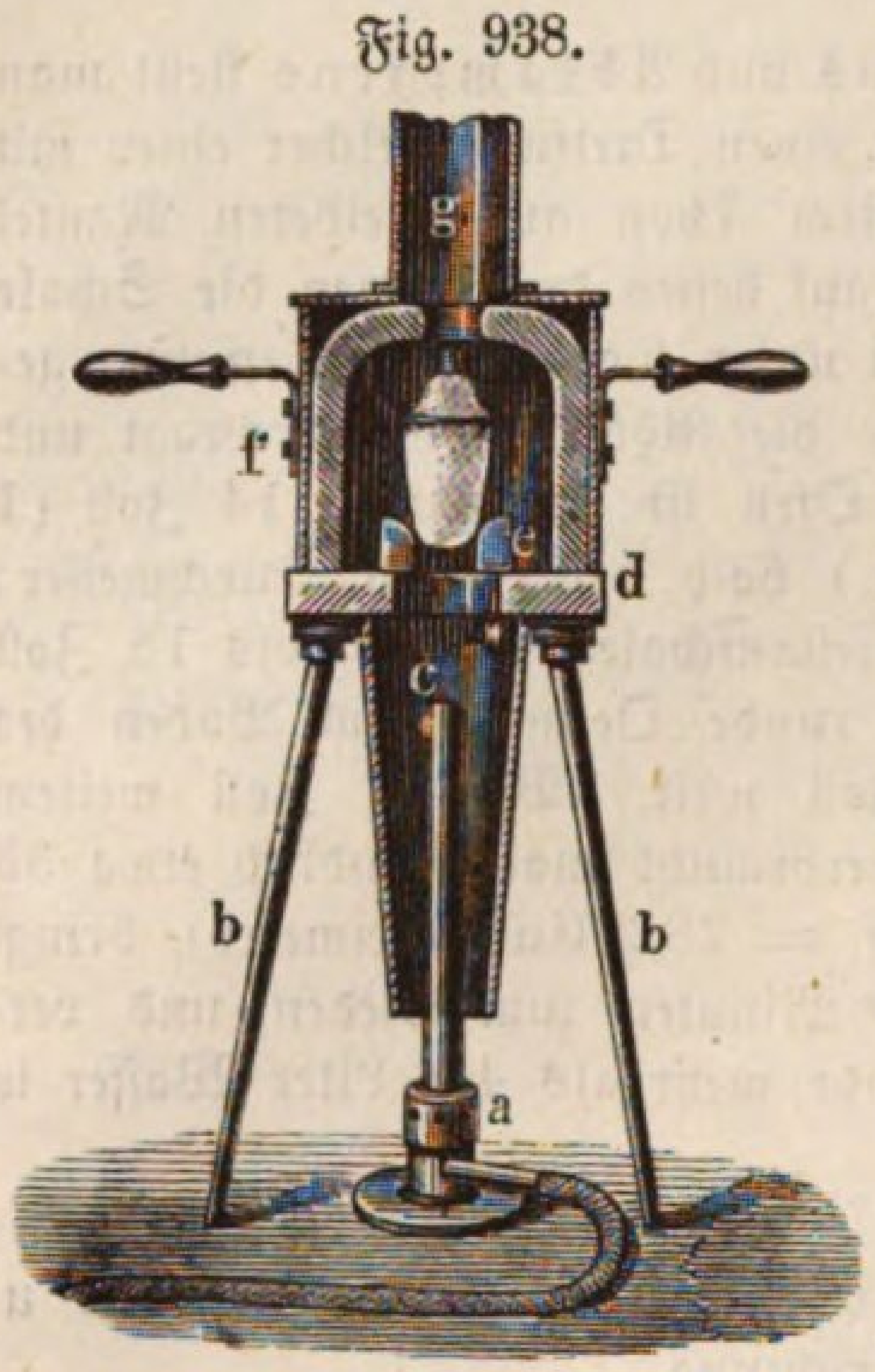
*) Prechtl's Techn. Encyklopädie, 3. Supplementbd.; von Karmarsch 1861, S. 279.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm 3, 257.

***) Fresenius' Zeitschr. 1863, 2. Jahrgang, S. 192.

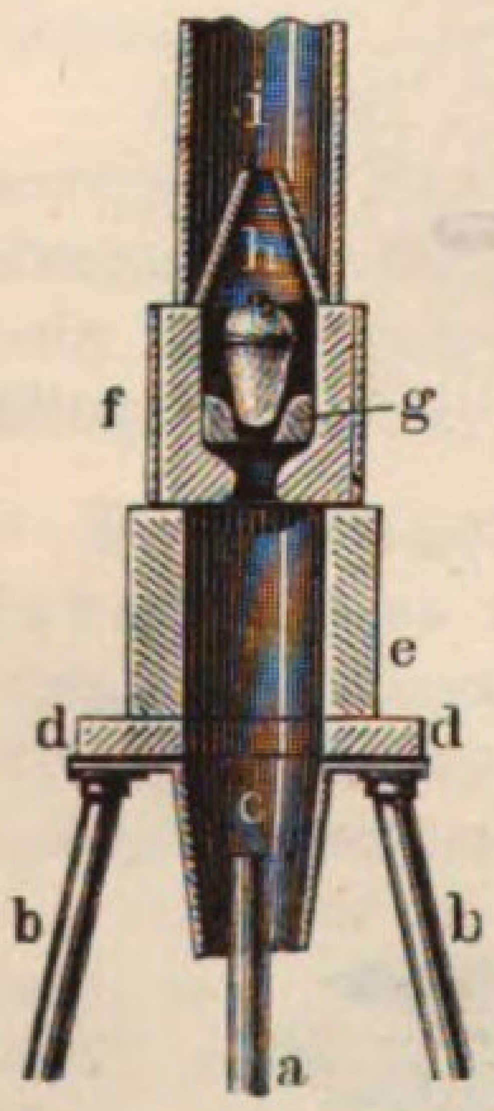
Gas an, setzt dann *f* und zuletzt *g* auf. Der Dämpfer ist bei kleineren Tiegeln, als oben angegeben, anzuwenden, sonst schlägt die Flamme zurück, und zwar ist er vor Aufsetzung der Esse *g* anzubringen. Innerhalb einer halben Stunde ist der Tiegel in völlige Rothgluth zu versetzen. Die Wirkung des Glüheprocesses läßt sich entweder nach Abnahme von *g* und *f* oder nach dem eigenthümlichen Geräusche beurtheilen, welches bei richtigem Verhältniß von Luft und Gas regelmäßig und andauernd ist. Bei zu viel Gaszutritt wird das Geräusch schwächer, bei zu viel Luft stärker, unregelmäßig und intermittirend. Mit steigendem Geräusch nimmt zwar die Hitze zu, aber über einen gewissen Grad hinaus schlägt die Flamme leicht zurück, was durch Steigerung des Gaszuflusses oder Verminderung des Luftzutrittes zu vermeiden ist.

Fig. 938.



Zum Erhitzen von Platintiegeln oder kleinen Thon- und Porzellantiegeln wendet man den durch Fig. 939 erläuterten Apparat an. *a* Brenner, *b* Dreifuß, *c* Zugrohr, *d* Thonplatte, *e* Thoncylinder von 5 Zoll Höhe und 4 Zoll Weite. *f* Oefchen von Graphit oder feuerfestem Thon mit Gußeisenring *g* zur Aufnahme des Tiegels. *h* Dom von Graphit oder feuerfestem Thon. *i* Esse. Die Mündung des Gasbrenners befindet sich zur Erzeugung der größten Hitze 10 Zoll unter dem Tiegel. Soll mindere Hitze erzeugt oder ein größerer Tiegel erhitzt werden, so läßt man *h* weg. In 12 bis 15 Minuten kann man 50 bis 60 Grm. kohlensaures Natron schmelzen.

Fig. 939.



Bei sämmtlichen Anordnungen ist vorausgesetzt, daß das Gasrohr ¼ Zoll weit ist und das Gas solchen Druck hat, daß man stündlich 30 bis 40 Cubikf. verbraucht.

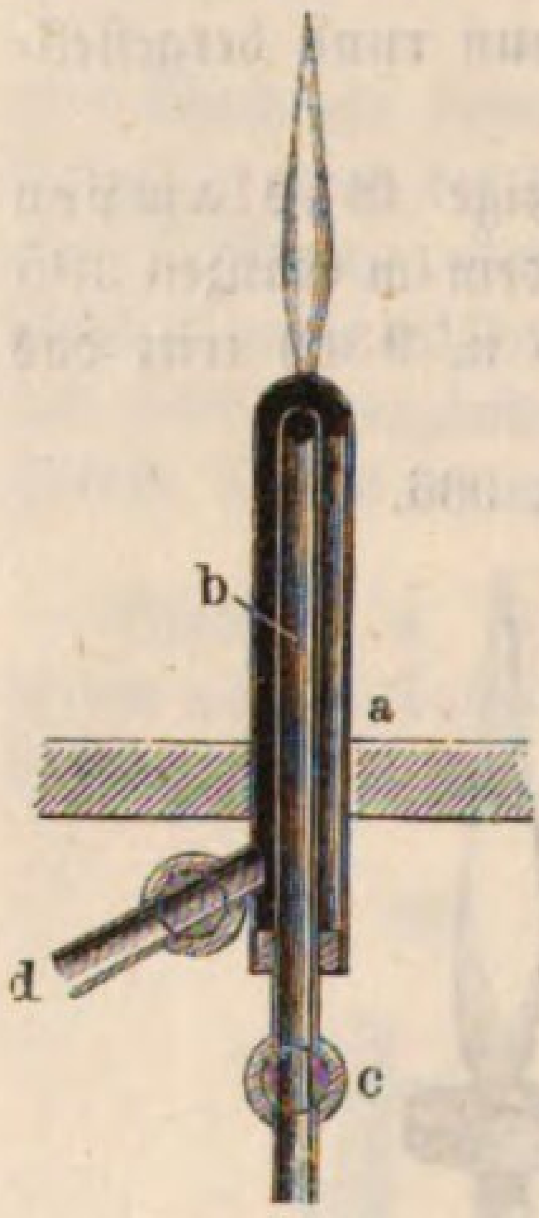
2) Von den Gasgebläselampen mögen folgende häufiger angewendeten hier Erwähnung finden.

Bunsen's Lampe läßt sich als Löthrohrlampe anwenden, wenn man in die Röhre *g* (Fig. 934) eine oben schräg abgeschnittene und mit einem Schlitz versehene Röhre einsenkt und dadurch die Oeffnungen *c* für den Luftzutritt verschließt. Man erhält dann die einfache Leuchtgasflamme, in welche die Löthrohrspitze eingesenkt wird (S. 398).

Karmarsch und Heeren beschreiben in ihrem technischen Wörterbuch 1856, 2, 553 eine Gaslöthlampe, bei welcher der Gasstrom durch eine stehende Röhre durch einen Knaul von Eisendraht tritt und die Vorrichtung angebracht ist, daß, wenn man den Hauptgasstrom abstellt, in der Nähe des Eisendrahtdochtes ein Flämmchen brennen bleibt, welches bei Wiederherstellung des Gasstromes diesen entzündet.

Eine einfache Gebläselampe (Fig. 940) erhält man, wenn man in eine etwa ½ Zoll weite Messingröhre *a*, welche sich oben auf ¼ Zoll verengt, durch das sonst geschlossene andere Ende eine engere Röhre *b* mit etwa 1 Cent. weiter oberer Oeffnung bis nahe zu jener des äußeren Rohres einführt. Setzt man dann die innere engere Röhre durch *c* mit einem Blasbalg in Verbindung und leitet zwischen beide Röhren durch *d* Leuchtgas, so erhält man eine sehr intensive Flamme. Wendet man statt Luft Sauerstoff an, so erhält man Platinschmelztemperaturen (Deville's und Debray's Apparat*), s. Platindarstellung).

Fig. 940.



Sehr hohe, für viele industrielle Zwecke nutzbare Temperaturen liefert bei einfacher Construction der Schlösing'sche Apparat**), bei welchem neben zweckmäßiger Regulirung des Luftzutritts der Wärmeverlust vermieden wird, welcher durch die Wandungen des Heizraumes entsteht und meist die vorzüglichste Ursache zur Abkühlung des Gefäßes ist. In ein kupfernes Rohr von 3 bis 4 Decimeter Länge wird durch ein engeres, in jenes an einem Ende einige Centimeter heineinragendes Rohr Luft eingeblasen. Etwas hinter der Mündung des letzteren ist das Kupferrohr mit zwei einander gegenüber stehenden Löchern durchbohrt und an dieser Stelle von einem Muff umgeben, in welchen das Gas eingeleitet, von dem Luftstrom angesogen und damit gemischt wird. Das Zuströmen des Gases regulirt man durch einen Hahn, das der Luft durch einen bestimmten Druck. Der Apparat hat hiernach Aehnlichkeit mit der Bunsen'schen Lampe, nur daß der Zutritt von Luft und Gas umgekehrt stattfindet, so daß die sehr erweiterte für das Gas bestimmte Oeffnung die Luft zuführt, während durch die Luftlöcher das Gas ausströmt. Umgiebt man den durch Anzünden des Gasgemisches entstandenen Flammenkegel mit einer Hülle aus feuerfestem Material, so erfolgt eine kurze, sehr intensive Flamme, mittelst welcher man z. B. in einem Pariser Tiegel 400 Grm. Schmiedeeisen in 20 Minuten schmelzen kann. Für industrielle Zwecke, namentlich für Gasfeuerung in Flammöfen, verspricht der Apparat die größten Erfolge.

Gore's transportabler Gasschmelzofen***) besteht aus zwei in einander gesetzten feuerfesten Thon-

*) Dingler's Journ. 154, 130.
**) Dingler's Journ. 180, 220. 224. 229.
***) Dingler's Journ. 171, 357.

cylindern, deren cylindrischer Ring unten geschlossen ist, während der äußere in einem Eisengehäuse befindliche mit einem Deckel versehen werden kann. Der Schmelztiegel ruht auf Vorsprüngen von Thon und unter denselben leitet man durch ein 1/4 Zoll weites, sich trompetenartig erweiterndes Gasrohr Leuchtgas und durch Schlitze der sternförmig gefalteten Erweiterung Luft. Die Verbrennungsgase treten über den Rand des inneren Cylinders in den cylindrischen Ring, von dessen Sohle ab ein 6 Fuß hoher Schornstein sie abführt. Kleine Oefen brauchen pro Stunde 33 Cubikf. Gas (für etwa zwei Groschen) und schmelzen nach 12 Minuten 16 Lth. Kupfer oder 12 Lth. Gußeisen.

Wasserstoffgas. Dieses Gas giebt beim Verbrennen in der Luft, noch mehr aber mit Sauerstoffgas hohe Temperaturen und hat man davon verschiedene Anwendungen in der Technik gemacht.

Bringt man Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß von 2 und 1 Vol. zusammen (Knallgas), so geben sie unter starker Explosion beim Anzünden eine sehr hohe Temperatur. Die Vorrichtungen, welche eine derartige Verbrennung bezwecken, nennt man Knallgasgebläse. Die ältere gefährliche Construction von Neumann ist durch die ganz gefahrlose von Hare ersetzt, bei welcher die Gase in zwei verschiedenen Behältern entwickelt und erst kurz vor der Verbrennung gemischt werden. Man läßt nämlich den Sauerstoff durch eine conische, vorn mit einer feinen Oeffnung versehene Messingröhre ausströmen, welche mit einer Messinghülle umgeben ist, in welche das Wasserstoffgas eintritt und ringförmig um den Sauerstoff ausströmt. Die Flamme ist klein und leuchtet sehr schwach, bringt aber Platin zum Schmelzen und versetzt geglühte Kreide in die intensivste Weißgluth. Das dabei entstehende Licht (Drummond's Kalklicht) hat man mittelst parabolischer Spiegel auf 68 engl. Meilen sichtbar gemacht und im Oxyhydrogengas-Mikroskop zur Beleuchtung der Objecte angewendet.

Im Gemenge mit Luft (Knallluft) entsteht eine weniger intensive Hitze, aber für manche Zwecke hinreichend. In Döbereiner's Platinfeuerzeug versetzt verbrennendes Wasserstoffgas Platinschwamm ins Glühen. Verbrennendes Wasserstoffgas benutzt man zum Zusammenlöthen der Bleiplatten für die Schwefelsäurekammern ohne fremdartiges Loth. Nach Richmond's Verfahren leitet man das in gewöhnlicher Weise aus Wasser mittelst Zink und Schwefelsäure dargestellte und in einem Gasometer aufbewahrte Gas mittelst Kupfer- oder Bleiröhren in die Nähe des Ortes der Verwendung. An dem Rohr befindet sich ein Kautschukschlauch von der erforderlichen Länge mit einer mit einem Hahn versehenen Ausströmungsspitze. Man legt nun zwei an ihren Berührungsstellen gut abgekratzte Bleiplatten zusammen und fährt mit der Wasserstoffflamme über die Spalte her, während man gleichzeitig eine Stange Blei in die Flamme hält und dieses zwischen die Fuge der beiden Platten tröpfeln läßt *). *Kerl.*

Jod.

Atomgewicht 127. Symbol J.

Jod, Jodine. Unter den bis jetzt bekannten Elementarbestandtheilen unseres Erdkörpers zeichnen sich durch die Aehnlichkeit ihres chemischen Charakters ganz besonders die vier Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor aus. Sie werden allgemein den Nichtmetallen zugezählt und gemeinschaftlich als Halogene, Halyle oder Salzbilder (von ἅλς, Salz und γεννάω, ich erzeuge) bezeichnet, weil sie sich direct mit Metallen zu den sogenannten Haloidsalzen vereinigen, die in ihren äußeren Eigenschaften vollkommen den aus der Vereinigung von Säuren mit Metalloxyden entstehenden sogenannten Amphidsalzen gleichen. Sie alle treten in der Natur in sehr ungleichen Mengenverhältnissen und immer in Verbindungen auf, aus denen bisher auf ziemlich gleichem Wege nur Chlor, Brom und Jod im freien Zustande abgeschieden worden sind. Bei aller Aehnlichkeit dieser drei in ihrem chemischen Charakter unterscheiden sie sich doch wesentlich von einander in ihren physikalischen Eigenschaften: während z. B. bei gewöhnlicher Temperatur Chlor als grüngelbes Gas, Brom als dunkelrothe Flüssigkeit erscheinen, ist Jod eine starre, metallglänzende, eisengraue, blättrig-krystallinische Substanz u. s. w.; und neben der Ungleichheit ihres Vorkommens und der größeren oder geringeren Kostspieligkeit ihrer Darstellung sind es mit die eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften dieser Elemente, welche ihre Verwendung in Industrie und Kunst bedingen. Brom und Chlor sind bereits Bd. I. S. 1123 u. 1338 beschrieben; es bleibt noch übrig das Jod zu beschreiben, dessen Verwendung in der Medicin, Chemie und Photographie namentlich in den letzten Jahrzehnten einen bedeutenden Aufschwung genommen hat.

Geschichtliches. Es war im Jahre 1811, als Courtois, ein Salpeterfabrikant in Paris, die zerstörende Wirkung beobachtete, welche eine Mischung von salpetersaurem Kalk und einer aus Asche von Strandpflanzen gewonnenen Lauge auf seine kupfernen Kessel ausübte; weitere Nachforschungen bestätigten seine Vermuthung, daß sie von einem neuen, in der Asche der Strandpflanzen enthaltenen Körper verursacht werde; er machte Clement und Desormes mit seiner Entdeckung bekannt, und bald nachdem Ersterer darüber am 29. November 1813 in einer Sitzung des Nationalinstituts zu Paris berichtet hatte, begann Gay-Lussac

*) Das soeben erschienene Werk: „Theorie und Praxis der Gewerbe. Die Metalle und ihre Verarbeitung. Von J. R. Wagner. Zweite Auflage. Leipzig 1866", enthält auf S. 657—817 Werthvolles über Brennmaterialien, Heizung und Feuerung.

eine genaue Untersuchung des neu entdeckten Körpers. Er wies auf die Aehnlichkeit hin, welche hinsichtlich seines chemischen Verhaltens zwischen ihm und dem Chlor bestehe, erklärte ihn für ein Element und gab ihm den Namen Jod wegen der violetten Farbe seines Dampfes (von ἰώδης, veilchenfarbig). Fast zu gleicher Zeit beschäftigten sich Davy und Vauquelin, später Inglis, Billet, Soubeiran und Andere mit seiner Untersuchung, und die Ergebnisse derselben führten verhältnißmäßig rasch zu einer genauen Kenntniß und damit zur leichten Auffindung, Darstellung und vielseitigen Verwendung des neuen Elements.

Vorkommen. Während sich in der Natur von den Halogenen das Chlor am häufigsten und in überwiegend größter Menge findet, kommen Brom, Jod und Fluor, wenn auch nicht selten, doch immer nur in geringeren Quantitäten vor; am häufigsten trifft man Chlorverbindungen allein an, öfter Chlor, Jod und Brom zusammen als Bestandtheil gewisser Substanzen, auch wohl Chlor und Jod oder Brom, aber selten Jod und Brom zusammen ohne Chlor. Natürlich kommt es beim Aufsuchen eines Körperbestandtheiles auf die Schärfe der dazu verwendeten Reagentien an; im Besitz sehr sicherer Reagentien auf Jod ist dieses häufiger aufgefunden worden, als das spurenweis weniger leicht nachzuweisende Brom, aber es ist wahrscheinlich, daß doch auch Brom ebenso oft wie Jod in der Natur auftritt, obgleich es seltener nachgewiesen ist.

Mehrfach sind Jodverbindungen als Mineralien und als Bestandtheile geschichteter Gesteine aufgefunden worden: Jodquecksilber entdeckte del Rio zu Casas viejas in Mexico; Jodsilber Vauquelin im Silbererz der Provinz Zacatecas in Mexico und Domeyko in den Gruben von Jarilla zu Coquimbo in Chili; Jodblei Bustamente im Weißbleierz von Catorce in Mexico; sublimirtes Jodammonium Bussy in der brennenden Steinkohlengrube zu Commentry. Es fanden ferner Jod: Menzel und Cochler in schlesischen Zinkerzen, Fischer und Duflos in schlesischen Steinkohlen, Graf in Steinkohlen von Obernkirchen, Gentele im Thonschiefer von Latorp in Schweden, Sigwart im bituminösen Schiefer der Liasformation Würtembergs, Lembert im Jurakalk von Lyon und Montpellier, Rivier und Fellenberg im Dolomit von Saxon im Canton Wallis, van Ankum im thonhaltigen Boden der Nordküste von Gröningen und im Sandboden von Ober-Yssel in den Niederlanden, Hayes und Lembert im Chilisalpeter, Fuchs im Steinsalz von Hall in Tyrol und Henry in Steinsalz von anderen Fundorten.

Bei der Löslichkeit vieler Jodverbindungen in Wasser war anzunehmen, daß bei einem Jodgehalt des Bodens das in denselben eindringende atmosphärische Wasser Jodverbindungen auflösen und als jodhaltiges Wasser wieder zu Tage treten werde. Die Annahme wurde bestätigt: [illegible] ist Jod, freilich immer nur in sehr kleiner [illegible] ium und Jodmagnesium, seltener als [illegible] cium in mehreren Quellwässern [illegible] nen viele als Mineralwässer bewegen ihres Jodgehalts arzneiliche

Jodhaltige Quellwässer sind gefunden in

Deutschland.

Aachen, Rheinprovinz	v. Liebig.
Achern (Erlenbad), Baden	Bunsen.
Berg bei Stuttgart	v. Fehling.
Burtscheid, Rheinprovinz	Wildenstein.
Dölau bei Halle	Marchand.
Elster, Sachsen	Stein.
Ems	Fresenius.
Heilbrunn, Oberbaiern	Pettenkofer.
Homburg v. d. H.	Fresenius.
Kissingen	v. Liebig.
Krankenheil bei Tölz, Oberbaiern	Barth. Bley. Fresenius. Wittstein.
Landeck bei Glatz	L. Meyer.
Levern (Annaquelle), Westphalen	Witting.
Lippspringe	„
Mergentheim a. d. Tauber	v. Liebig.
Mondorff, Luxemburg	van Kerkhoff.
Neuhaus bei Neustadt (fränk. Saale)	v. Liebig.
Orb, Baiern	Rummel.
Salzbrunn bei Kempten	v. Liebig.
Salzschlirf bei Fulda	Leber.
Sebastiansweiler, Würtemberg	Sigwart.
Seebruch bei Blotho	Du Menil.
Soden, Spessart	Moldenhauer.
„ (Soolsprudel)	Casselmann.
Weilbach, Nassau	Fresenius. Will.
Wiesbaden	Fresenius.

Oesterreich.

Bartfeld, Sároser Comitat, Ungarn	v. Hauer.
Bassen, Medwischer Bez., Siebenbürgen	Folberth.
Carlsbad	Göttl.
Csiz, Gömörner Comitat, Ungarn	Felix.
Hall bei Kremsmünster	Netwald.
„ (Thassiloquelle), Oberösterr.	Kauer.
„ Tyrol	Barth.
Jaborowitz (Henriettenquelle), Mähren	Ehrmann.
Jamnica, Dalmatien	v. Hauer.
Lippit, Slavonien	„
Luhatschowitz, Oesterr. Schlesien	Ferstl.
Marienbad	Berzelius.
Mehadia (Herkulesbad), Banat	Ragsky.
Ofen (Bittersalzquelle, Deák Ferencz)	Than.

Frankreich.

Bagnères de Luchon	Filhol.
Blèville	Marchand. Leudet.
Bourbon l'Archambault	Hattier.
Cassejouls, Dep. des Aveyron	Henry.
Cransac, Dep. „ „	„
Cusset, Dep. de la Loire	„
Jenzat, Dep. des Allier	Lefort.
St. Honoré, Dep. des Nièvre	Henry.
Niederbronn, Dep. Bas-Rhin	Kosmann.
Plombières	Henry u. L'héritier.
Sail-lès Chateaumorand, Dep. de la Loire	Henry.
Sulz, Elsaß	Reinsch.
Vichy	Henry u. Lefort.

Schweiz.

Birmenstorf, Aargau	Bolley.
St. Moritz, Cant. Graubünden	v. Planta u. Kekulé.
Saxon, Cant. Willis	Morin. Henry.
Tarasp, Cant. Graubünden	v. Planta.
Weißenburg, Cant. Bern	Fellenberg.

England.

Cheltenham (Pittville water)	Abel. Rowney.
Cheshire (Soolquellen)	Northcote.
Christian Malford bei Chippenham	Hofmann.
Harrowgate	„
Purton bei Swindon, North Wilts	Noad u. Völker.
Sutton-Bog	Beesley.

Italien.

Ceneda (St. Gotthardsquelle), Prov. Treviso	Bizio.
Coëse, Savoyen	Morin.
Prè-St. Didier bei Courmayeur, Piemont	Abbène.
Sales, Piemont	Bizio.
Viterbo	Poggiale.

Schweden.

Ronneby	Hamberg.
Torpa, Prov. Elfsborg	Olbers. Svangren.

Amerika.

Caldonia, Canada	Hunt.
Varennes, „	„

Ferner ist Jod gefunden: In Salzsoolen: Von Wackenroder zu Artern und Salzungen; von Stolze zu Dürenberg und Kösen; von Meißner zu Halle a. S.; von John zu Colberg; von Avenarius zu Nenndorf; von v. Liebig zu Salzhausen, Reichenhall und Kreuznach; von Bunsen und Kirchhoff zu Theodorshall bei Kreuznach; von Bernhardy zu Schmalkalden; von Hermann und Steinberg zu Schönebeck; von Virck zu Sülz in Mecklenburg; von Müller zu Sulza in Sachsen-Weimar; von Morin zu Bex; von Torosiewicz zu Bolechow und Drohobycz in Gallizien; von Emmet zu Kenahwa in Nordamerika; von Stieren im Alleghany- und Keskemientas-Thale bei Towerton in Pennsylvanien. In Brunnenwässern: Von v. Baumhauer und van Moorsel zu Amsterdam; von van Ankum in fast allen niederländischen Provinzen; von Sgarzi zu Saragossa; von Marchand zu Fécamp; von Poggiale im Wasser des artesischen Brunnens von Passy in Frankreich; von Maier und Dibbits in der Dessa Molong, District Gonnong Kending, Residenz Sanvabaya auf Java; von Nadler aber nicht im Brunnenwasser von Zürich.

Die Quellen fließen zusammen, bilden Bäche, sammeln sich in Flüssen und Strömen und diese fließen dem Meere zu; es berechtigt der Jodgehalt vieler Quellwässer zu der Annahme der Anwesenheit von Jod im Fluß- und Meerwasser. Und diese Annahme ist theilweis begründet worden, denn es wurde Jod aufgefunden: Von v. Baumhauer im Y; von Poggiale in der Dhuis in Frankreich; von van Ankum in der Maas bei Mastricht, der Vechte bei Dalfsee, im Rhein bei Arnheim; von Chatin in Elbe, Oder, Themse, Loire, Newa; von van Ankum und v. Baumhauer im Dünenwasser der niederländischen Küste; von Pfaff im Ostseewasser; von Balard im Mittelmeere. Jedoch ist der Jodgehalt des Fluß- und Meerwassers so gering, daß er sich sehr häufig nicht nachweisen läßt; Tennant und Davy konnten es im Meerwasser, neuerdings Struve und Göbel wenigstens im Ostseewasser, Nadler im Wasser des Züricher Sees nicht entdecken. Doch ist die Anwesenheit von Jod im Meerwasser mit Gewißheit anzunehmen, da es die darin lebenden Pflanzen und Thiere daraus aufnehmen; in ihrer Asche ist es enthalten und die der ersteren dient ausschließlich zur Gewinnung des Jods. Von jodhaltigen Seepflanzen sind besonders Algen (Fucoideen und Ulvaceen) zu nennen: Fucus saccharinus, F. digitatus, F. nodosus, F. vesiculosus, F. saccatus, F. palmatus, F. cartilagineus, F. serratus; von jodhaltigen Seethieren: Badeschwamm (Achilleum lacinulatum), einige Gorgonia-, Sertularia-, Tubularia-, Rhizostoma-, Cyana-, Dora- und Venusarten, Austern, Krabben, Seekrebse und einige Schellfischarten, z. B. Dorsch (Gadus callarias), Kabliau (G. morrhua), Köhler (G. carbonarius) und Haifisch (G. pollachius), welche in ihren Lebern ein jodhaltiges Fett, den bekannten Leberthran, enthalten.

Bis 1847 hatte man Jod nur in einigen Mineralquellen, dem Meere, der Meeresflora und Meeresfauna gefunden; daß auch in einigen Meeresstrandpflanzen, z. B. von Völcker in Armeria maritima, Jod nachgewiesen wurde, war nicht auffallend; aber überraschend und im höchsten Grade anregend zu Nachforschungen über Jod war die Auffindung desselben in Land- und Süßwasserpflanzen. Kaum hatte Müller zu Roßwein im Nasturtium officinale Jod entdeckt, so nahm Chatin derartige Untersuchungen auf und fand in vielen Pflanzen Jod, am meisten in solchen, die in fließendem Wasser wachsen, weniger in Sumpfpflanzen; van Ankum wies es nach in Menianthes trifoliata, Veronica beccabunga, Nasturtium aquaticum, Oenanthe phellandrium, und von Landpflanzen in Chaerophyllum sylvestre, Sambucus nigra, Spartium scoparium, verschiedenen Ericaarten, in der Asche von Rapsstroh, Buchweizen, Eichenholz; Klobach und Riegel entdeckten es in Torfaschen, Fehling in verschiedenen Potaschen. Ebenfalls wurde von Chatin in Süßwasserthieren Jod nachgewiesen, in den Alcyonellen, Spongillen, Linneaceen, Planorben, Krabben, Krebsen, Tritonen, Salamandern, Fröschen und verschiedenen Fischen.

Wenn auch später von mehreren Forschern in vielen Pflanzen und Thieren kein Jod aufgefunden werden konnte, so läßt sich doch an einer ziemlich großen Verbreitung desselben in freilich sehr kleinen Mengen in der Thier- und Pflanzenwelt nicht mehr zweifeln. Sogar in der Luft, in vielem Regen- und Schneewasser, im Hagel und Thau wurde von Chatin 1851 zu Paris und später an verschiedenen Orten Jod auf einer Reise nachgewiesen, die er durch das südöstliche Frankreich, Norditalien, die Schweiz, Tyrol, Oesterreich und Norddeutschland unternahm. Die Annahme Chatin's, daß durch freiwilliges Entweichen von Jod aus Quell-, Fluß- und Meerwasser Jod in die Luft und die atmosphärischen Niederschläge gelange, gewann an Begründung durch Netwald's und Wittstein's Beobachtungen, von denen Ersterer aus Jodverbindungen enthaltendem Wasser nach längerem Einwirken von Luft, Letzterer aus dem jodhaltigen Wasser der Adelheidsquelle zu Heilbrunn bei längerem Aufbewahren in Flaschen Jod entweichen sah; Ersterer meinte, daß das Ozon der Luft, Letzterer daß Kohlensäure und Luft das Jod aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen frei gemacht habe. Ob aber dadurch Jod allein aus dem Wasser in die Luft gelangt, oder ob auch nach

Marchand sich Jodverbindungen aus dem Wasser mit Dünsten erheben und diese in die Luft fortgerissen werden, was van Ankum nicht für wahrscheinlich hält, ist nicht entschieden. Ein Jodgehalt der Luft ist gewiß nicht nur von der Lage des Bodens, sondern auch von seiner Beschaffenheit abhängig, schwankt, wie schon Chatin gefunden hat, oft bedeutend zwischen der Luft nicht fern liegender Orte, fehlt zuweilen ganz und ist an vielen Orten, z. B. von Macadam zu Edinburg, von Lohmeyer zu Göttingen, von Nadler zu Zürich gar nicht gefunden, so daß das Vorkommen von Jod in Luft, Regen- und Schneewasser überhaupt bezweifelt worden ist.

Ohne Zweifel hat ein Jodgehalt der Luft Einfluß auf Leben und Gedeihen der Organismen. Es ist von Chatin und Fourcault ein solcher erkannt worden, indem sie das Auftreten von Kropf und Kretinismus fast lediglich in Gegenden beobachteten, deren Luft und Trinkwasser jodarm oder jodfrei waren. Allein bei der nicht allgemein anerkannten Thatsache des Vorkommens von Jod in Luft und Wasser ist auch Chatin's Ansicht über den Einfluß desselben auf die Entwicklung und Verbreitung jener Krankheiten nicht allgemein anerkannt, und Viele neigen sich der Ansicht von Grange und Billiet zu, daß das häufige Auftreten von Kröpfen und Kretinismus in einigen Gegenden von dem reichen Gehalt ihrer Trinkwässer an Magnesiasalzen herrühre.

Darstellung. Schon bald nach seiner Entdeckung wurde Jod in größeren Mengen dargestellt. Sein Entdecker Courtois in Paris hatte zur Zeit der Continentalsperre mit Vortheil Salpeter dargestellt, konnte aber, als bei Wiedereröffnung der französischen Häfen große Mengen von Salpeter von Ostindien und anderen Märkten importirt wurden, nicht mit diesen concurriren; er mußte die Salpeterfabrikation aufgeben; seine mit Aufopferung seines ganzen Vermögens erbauten Fabrikanlagen wurden fast werthlos und er versuchte nun durch Fabrikation von Jod seine Verluste zu ersetzen und seine Lage zu bessern. Aber auch dieses Unternehmen mißlang, weil damals Jod wenig verbraucht und durch unvollkommene Gewinnungsmethoden sehr theuer wurde. Nach Courtois wurde Jod fabrikmäßig von Cournerie zu Cherbourg gewonnen und in neuerer Zeit, nachdem die Verwendung desselben sehr zugenommen hat, beschäftigen sich Whitelaw, Patterson in Glasgow, Ward in der Grafschaft Donegal in Irland und Andere damit. Es existiren zur Zeit zwölf Jodfabriken in und bei Glasgow in Schottland, zwei Fabriken bei Loch Zwilly in Irland, je eine Fabrik zu Brest und Cherbourg in Frankreich, und von diesen produciren die schottischen und irischen Fabriken jährlich etwa 100000 Pfd. Jod (davon Patterson's Fabrik zu Glasgow etwa 78400 Pfd.), die französischen 20000 Pfd.

Das Material zur Jodgewinnung bietet fast ausschließlich die Asche verschiedener Algen oder Tange. Es werden unterschieden:

a) Getrifteter Tang (varech venant; drift weed), der aus Fucus vesiculosus, F. serratus, F. nodosus, Laminaria digitata besteht und an der Westküste Schottlands und Irlands, auf den Orkneyinseln, in der Normandie und Bretagne in reichlicher Menge von den Wogen ans Ufer geworfen wird; und

b) Geschnittener Tang (varech scié; cut weed), der hauptsächlich aus Fucus serratus und F. nodosus besteht, auf Felsen und Klippen namentlich an der östlichen Meeresküste Irlands und Schottlands wächst, geschnitten und gesammelt wird.

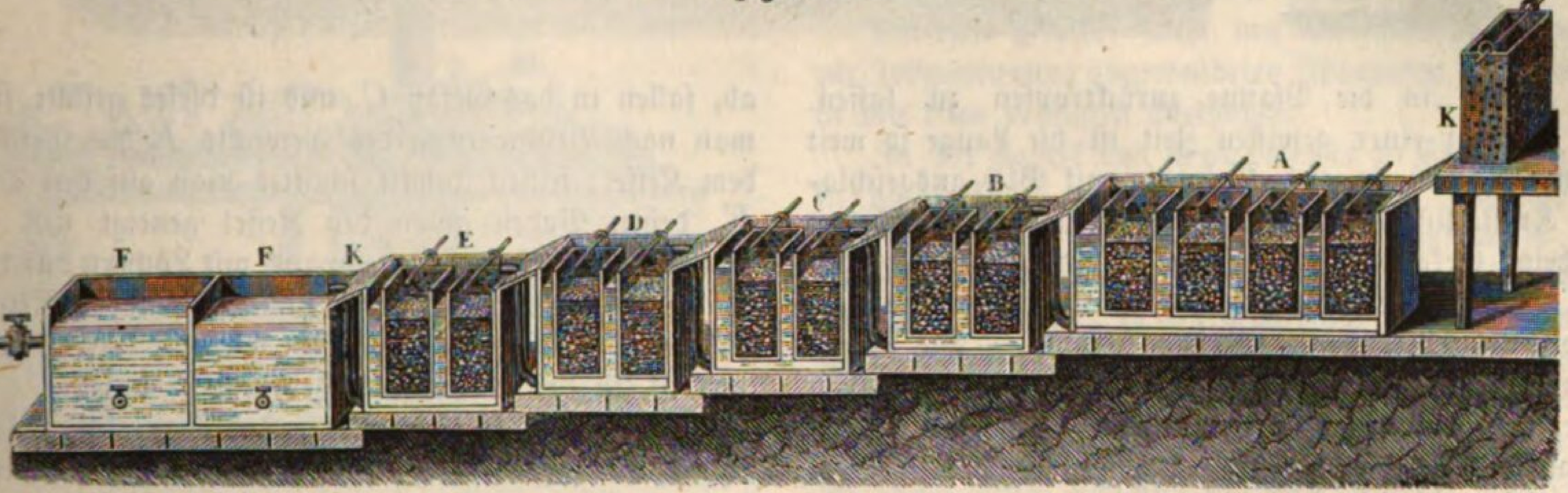
Zunächst werden diese Tange an der Sonne getrocknet, dann in in den Boden gegrabenen Gruben verbrannt. Es bleibt dabei eine zusammengesinterte, halbglasig erscheinende Asche zurück, die noch heiß mit etwas Wasser besprengt wird, um sie zu zerklüften und darnach leichter zerkleinern zu können. In diesem Zustande kommt die Asche von den schottischen und irischen Küsten unter dem Namen Kelp, von der französischen Küste als Varec in den Handel. 22 Tonnen feuchter Tang liefern etwa 1 Tonne Kelp und dieser besteht nach den angewendeten Tangen verschieden hauptsächlich aus 25 bis 30 Proc. Chlorkalium, 10 bis 12 Proc. schwefelsaurem Kali, 6 bis 7 Proc. kohlensaurem Kali, 15 Proc. eines Gemenges von Soda, Glaubersalz und Kochsalz, 30 bis 40 Proc. Sand und kieselsaurem Alkali; sein Jodgehalt ist verhältnißmäßig gering: Anderson fand im Kelp von F. nodosus 0,44, von F. vesiculosus 0,23, von den Stengeln von Laminaria digitata 1,22 bis 1,51 und in dem Kelp aus den Blättern derselben Pflanze 2,09 Proc. Jodkalium; im Allgemeinen sind die Aschen von getriftetem Tang jodreicher als die von geschnittenem. Früher, als Kelp und Varec nur auf Soda verarbeitet wurden, richtete sich ihr Handelswerth lediglich nach ihrem Gehalt an Soda; als man diese später billiger und reiner aus Kochsalz darstellen lernte, wurde er nach ihrem Gehalt an Kali- und Jodsalzen bestimmt; und da nach Auffindung großer Kalisalzlager bei Staßfurt wohl bald auch die Gewinnung von Kalisalzen aus Kelp und Varec nicht mehr lohnen wird, so wird ihr Handelswerth wohl nächstens nur nach ihrem Gehalt an Jod ermessen. Gegenwärtig kostet der beste auf der Insel Rathlin gewonnene Kelp in Glasgow die Tonne = 22,5 Ctnr. 7,5 bis 10,5, andere Kelpsorten 2 bis 3,5 Pfund Sterling.

Zur Gewinnung von Kalisalzen und Jod wird in Schottland der Kelp zunächst in Stücke von der Größe kleiner Chausseesteine geschlagen und so in mehrere neben einander stehende große gußeiserne Behälter gebracht, von denen jeder einen doppelten Boden besitzt; der obere Boden ist durchlöchert, zwischen ihm und dem unteren befindet sich seitwärts im Behälter ein Hahn. Man übergießt den Inhalt des einen Behälters mit Wasser, läßt es einige Stunden damit in Berührung, zieht darauf die Flüssigkeit durch den Hahn ab, gießt sie auf den Inhalt des zweiten Behälters und füllt den ersteren wieder mit Wasser. Dann bringt man nach einiger Zeit wieder die Flüssigkeit aus dem zweiten Behälter in den dritten, die des ersten in den zweiten, füllt den ersten wieder mit Wasser und fährt so fort, bis die Flüssigkeit alle Behälter passirt und dadurch mit den löslichen Bestandtheilen des Kelps vollständig gesättigt ist. Der Inhalt des ersten Behälters ist vollständig vom Wasser erschöpft; man entleert ihn daher, füllt ihn mit frischem Kelp, läßt dann Wasser in den zweiten Behälter und giebt die Flüssigkeit des letzten Behälters wieder in den ersten,

wo sie mit frischem Kelp in Berührung sich vollständig sättigt. Auf diese Weise entzieht man dem Kelp seine in Wasser löslichen Bestandtheile vollständig mit möglichst wenig Wasser und gewinnt sie in concentrirter Lösung, aus der sie sich zum Theil schon nach mäßigem Verdampfen ausscheiden. Bei der früher üblichen Auslaugungsmethode übergoß man den Kelp einfach mit Wasser und erhielt eine Lauge von etwa 1,25 spec. Gew.; diese wurde abgezapft und der Rückstand nochmals mit Wasser behandelt, welches eine Lauge von etwa 1,15 spec. Gew. gab. Beide wurden zusammen gemischt, verdampft und ein dritter Auszug des Kelps zum Auslaugen neuer Mengen Kelp verwendet. Stets erhielt man so wenig concentrirte Auszüge, deren Concentration beträchtliche Kosten verursachte.

Ein anderer Auslaugeapparat ist in Fig. 941 dargestellt. Er besteht aus einer Reihe terrassenförmig neben einander aufgestellter eiserner Behälter *ABCDEF*,

Fig. 941.



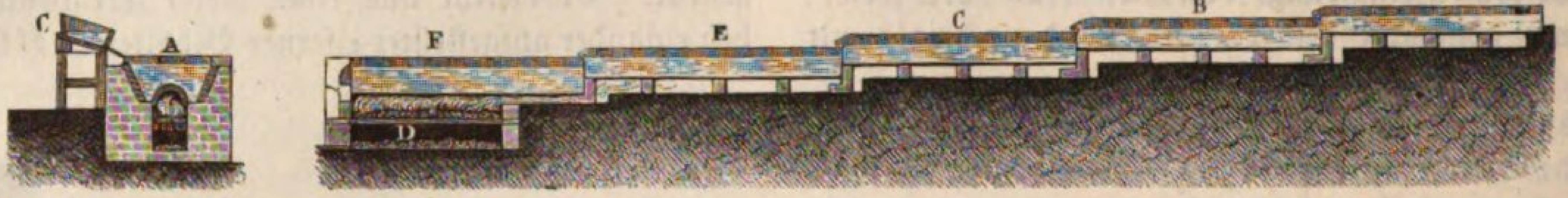
von denen jeder unten mit einer zweimal gebogenen Röhre versehen ist. Im Behälter *A* hängen an eisernen Stäben in Wasser fast ganz eintauchend vier mit zerkleinertem Kelp gefüllte eiserne Siebkasten. Nachdem das Wasser den Kelp ganz durchdrungen und möglichst viel von seinen löslichen Bestandtheilen aufgenommen hat, auch in die übrigen Behälter *B*, *C* u. s. w. mit Kelp gefüllte Siebkasten gehängt worden sind, läßt man langsam frisches Wasser aus einem Hahn in *A* fließen; die Lauge wird dadurch aus *A* durch die an seinem Boden befindliche Röhre nach *B* verdrängt, wo sie mit neuem Kelp in Berührung kommt. Sobald *B* gefüllt ist, unterbricht man den Wasserzufluß in *A*, damit die Lauge in *B* die löslichen Theile des Kelps aufnehmen kann. Nach etwa $1/2$ Stunde verdrängt man durch Wasser wieder einen Theil Lauge aus *A* nach *B*, damit auch aus *B* nach *C* u. s. w., und sind endlich alle Behälter mit Wasser oder Lauge gefüllt, so giebt man zum letzten Male Wasser auf *A*, um den Inhalt von *E* in das große Reservoir *F* zu bringen. Der Kelp von *A* ist dann vollständig erschöpft; man hebt die Siebkasten heraus, stellt sie auf das Gerüst *K*, läßt sie vor dem Entleeren daselbst einige Zeit zum Abtropfen stehen. Die Siebkasten von *B* werden dann nach *A* gebracht, die von *C* nach *B*, die von *D* nach *C*, die von *E* nach *D* und in *E* hängt man andere mit frischem Kelp gefüllte Siebkasten auf. So fährt man fort alle halbe Stunde umzusetzen und bewegt also dabei die Siebkasten in einer dem Wasserstrome entgegengesetzten Richtung, wobei ein vollständiges Auslaugen des Kelps erreicht und eine ganz concentrirte Lauge gewonnen wird.

Bei diesem Auslaugen des zerkleinerten Kelps mit Wasser lösen sich 60 bis 70 Proc.; es bleiben 40 bis 30 Proc. dunkelgrüner erdiger Kelpabfall ungelöst, der hauptsächlich aus kieselsaurem Alkali besteht und zur Bouteillenglas-Fabrikation verwendet wird. Die Lauge von 1,18 bis 1,25 spec. Gew. enthält Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, Schwefelkalium, Jodkalium, Jodnatrium und unterschwefligsaures Alkali; jedoch sind die kohlensauren und unterschwefligsauren Salze, sowie das Schwefelkalium ursprünglich in den Tangen nicht gewesen, sondern sie haben sich erst bei deren Verbrennung gebildet. Trennung und Gewinnung aller dieser Salze beruht nun auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser: es werden beim Verdampfen der Laugen die schwer löslichen Salze zuerst, die leichter löslichen später auskrystallisiren, die am leichtesten löslichen aber schließlich in der Mutterlauge bleiben. Da nun das Jod im Kelp als Jodkalium oder Jodnatrium vorkommt und dieses zwei in Wasser sehr leicht lösliche Verbindungen sind, so bleiben sie in der Mutterlauge der beim Concentriren der Kelplauge auskrystallisirenden Salze. Es beruht die Darstellung von Jod auf Gewinnung dieser Mutterlauge und Zersetzung der darin enthaltenen Jodverbindungen.

Nachdem die Kelplauge durch mehrtägiges Stehen in großen Reservoirs geklärt ist, wird sie in flachen eisernen durch ein gemeinschaftliches Feuer geheizten Pfannen verdampft. Die Pfanne *A* (Fig. 942) steht fast in gleichem Niveau und dicht neben dem Klärreservoir; je um circa 6 Zoll tiefer stehen die Pfannen *BCEF*; unter der letzteren befindet sich die Feuerung *D*, deren Züge unter sämmtlichen Pfannen circuliren und darin die Lauge vorwärmen. Anfangs füllt man alle Pfannen aus dem Reservoir, aber bald wird in *F* ein Theil des Inhalts verdunstet sein; dann füllt man sie wieder mittelst eines Hebers aus *G* und ebenso *E* aus *C*, *C* aus *B*, *B* aus *A* und läßt frische Lauge nach *A* zufließen. Allmälig beginnt dann bei der Concentration der Lauge in der unteren Pfanne sich das im Wasser am schwersten lösliche schwefelsaure Kali und theilweise das in siedendem und kaltem Wasser fast gleich lösliche Kochsalz auszuscheiden; sie würden sich leicht am Boden der Pfanne

festsetzen, diesen mit einer harten Kruste überziehen und die Zerstörung der Pfannen in kurzer Zeit herbeiführen, wenn man nicht dem Boden der untersten Pfanne, so weit er mit dem Feuer in Berührung ist, eine nach oben gebogene Form gegeben hätte; so aber gleiten die Salzkrystalle an dieser Wölbung herab, lagern sich an den Seiten der Pfanne ab und werden dort mittelst eines durchlöcherten Schöpflöffels fortgenommen. Man wirft sie in über den Pfannen befindliche Körbe oder in neben der Pfanne stehende Siebkasten, um die ihnen anhängende Lauge in die Pfanne zurücktropfen zu lassen.

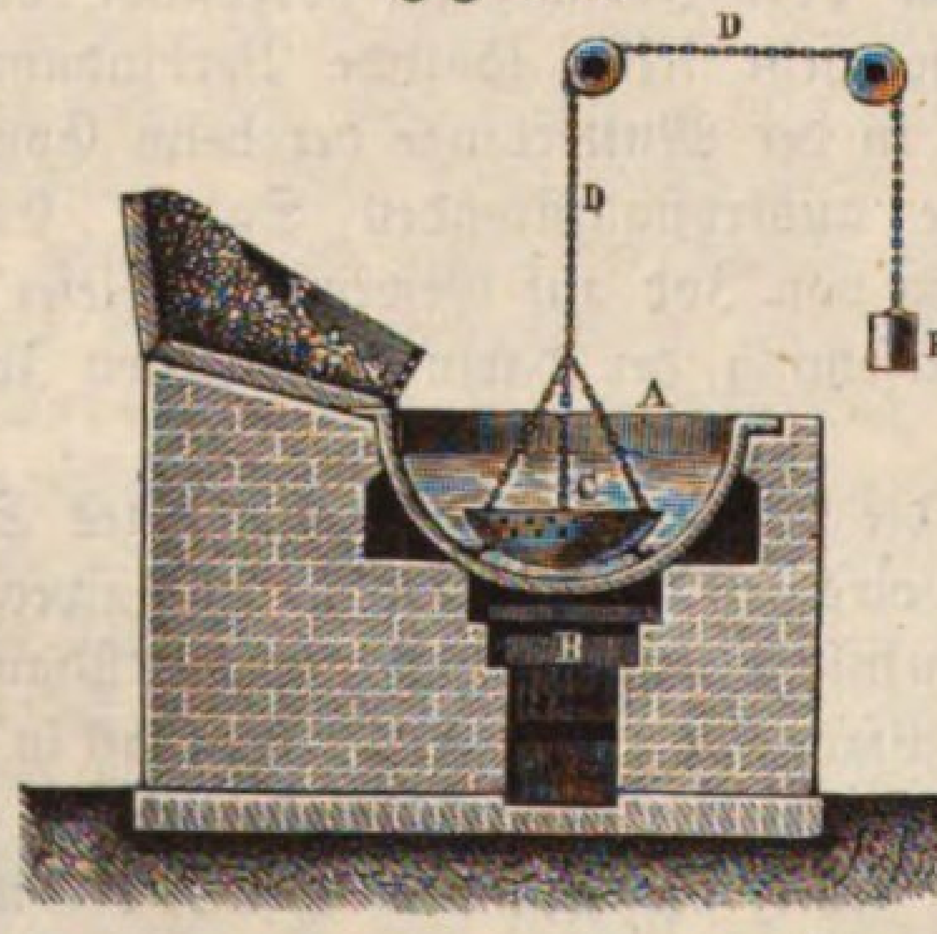
Fig. 942.



Nach Verlauf einer gewissen Zeit ist die Lauge so weit concentrirt, daß sie aus F in ein mit Blei ausgeschlagenes Krystallisirschiff abgelassen werden kann; sie scheidet hier beim Erkalten Salzkrusten ab, die aus etwa 50 Proc. schwefelsaurem Kali, 30 Proc. schwefelsaurem Natron und 20 Proc. Wasser bestehen. Die davon getrennte Mutterlauge wird darauf in besonderen Pfannen weiter verdampft, dabei die fortwährend sich ausscheidenden Krystalle von Kochsalz, Glaubersalz und Soda mit einem Sieblöffel ausgeschöpft, und erst wenn sich an ihrer Oberfläche Krystalle von Chlorkalium zeigen, wird sie zum Erkalten in Kühlgefäße abgelassen. Hier scheidet die erkaltende Lauge ziemlich reines Chlorkalium aus. Die davon abgegossene Mutterlauge giebt bei weiterem Verdampfen, Ausschöpfen der sich ausscheidenden Natriumsalze und Erkalten noch mehr, wenngleich minder reines Chlorkalium; endlich aber überzieht sie sich mit einem spiegelnden Salzhäutchen, scheidet keine Krystalle mehr aus und bildet dann die Jodlauge.

Nach Payen wird concentrirte Kelplauge vortheilhaft in einem in Fig. 943 gezeichneten Kessel verdampft.

Fig. 943.



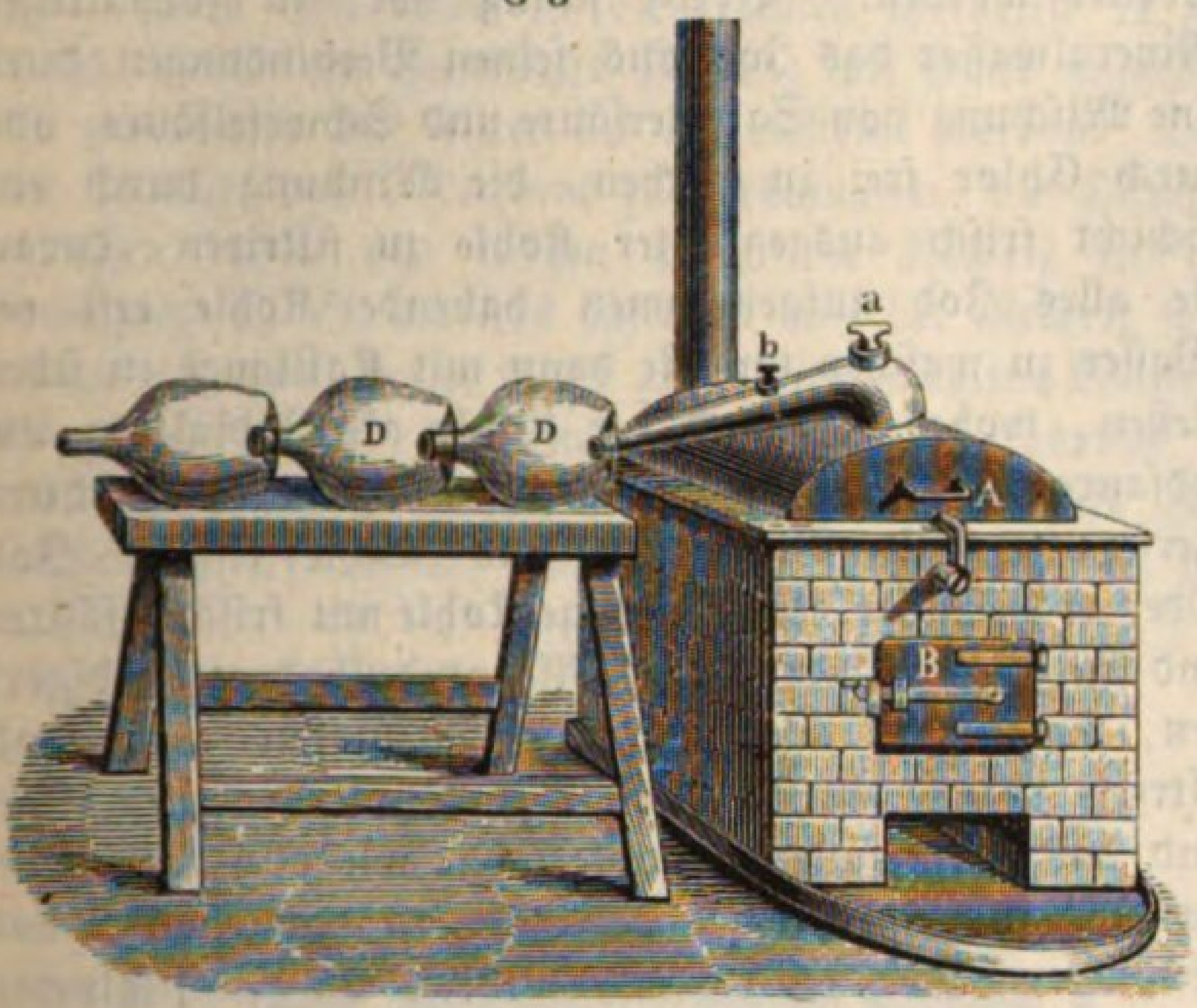
Im runden Kessel A, der durch das Feuer bei B geheizt wird, befindet sich ein rundes Gefäß von durchlöchertem Eisenblech C, welches mit drei Füßen auf dem Boden des Kessels steht und durch eine Kette DD, die über zwei Rollen geht, durch das Gewicht E im Gleichgewicht gehalten wird, so daß man das Gefäß leicht aus dem Kessel heben kann. Die während des Verdampfens der Lauge sich ausscheidenden Salze, welche durch den aufwärts steigenden Strom in der Flüssigkeit an den Kesselwänden in die Höhe gehoben, an der Oberfläche dem Centrum des Kreises zugetrieben werden, sinken hier herab, fallen in das Gefäß C, und ist dieses gefüllt, so zieht man nach Beschwerung des Gewichts E das Gefäß aus dem Kessel; seinen Inhalt schüttet man auf den Trichter F, dessen Boden gegen den Kessel geneigt und dessen dem Kessel zugekehrte Seitenwand mit Löchern durchbohrt ist, so daß alle Lauge, aber kein Salz in den Kessel zurückfließen kann. Das Gefäß C wird, sobald es entleert ist, in den Kessel zurückgebracht.

Um aus der so gewonnenen Jodlauge, einer wäßrigen Lösung von Jodalkalien, kohlensauren und unterschwefligsauren Alkalien, Schwefelalkalien, Glaubersalz und Kochsalz das Jod zu gewinnen, wird sie zunächst in flachen offenen Gefäßen in freier Luft oder unter einem gut ziehenden Schornstein langsam mit etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{7}$ ihres Volums Schwefelsäure gemischt, wodurch die genannten Salze fast alle zerlegt werden. Einerseits entstehen schwefelsaure Salze, die zum Theil auskrystallisiren, andererseits bilden sich Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche bei Vermeidung einer Erwärmung der Mischung gelöst bleiben, ferner Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, welche zum Theil unter Aufbrausen gasförmig entweichen; auch wird durch Einwirkung der Schwefelsäure auf unterschwefligsaure Salze und vorhandene Polysulfurete der Alkalien auf der Oberfläche der Mischung Schwefel als Schaum abgeschieden, der abgeschöpft, mit Wasser abgewaschen, gesammelt, getrocknet und zur Schwefelsäurefabrikation verwendet wird. Nachdem die Lauge nunmehr eine wäßrige Lösung von schwefelsauren Salzen, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure geworden ist und nach mehrtägigem Stehen nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, wird sie von auskrystallisirtem schwefelsaurem Natron getrennt in den Destillirapparat Fig. 944 geschüttet und darin mit einer gewissen Quantität gepulvertem Braunstein, auch, wenn zu dessen Zersetzung noch nicht genug Schwefelsäure vorhanden ist, noch mit der dazu nöthigen Menge Schwefelsäure vermischt. Der Apparat besteht aus einem im Sandbade liegenden bleiernen Cylinder A, welcher durch Feuerung bei B erwärmt werden kann und oben mit einem bei a und b tubulirten bleiernen Helm versehen ist, dessen Hals mit 3 oder mehreren Vorlagen DDD von Steinzeug luftdicht verbunden ist. Der gefüllte Apparat wird langsam und mäßig erhitzt; es sammeln sich dabei besonders in den ersten Vorlagen blättrig-krystallinisches Jod und Wasser, in der letzten Vorlage bei einem Cyangehalt der Jodlauge auch weiße biegsame Nadeln von Jodcyan, ohne daß es einer besonderen Abkühlung der Vor-

lagen von außen bedarf. Die Destillation wird unterbrochen, sobald beim Oeffnen des Stöpsels der Tubulatur *b* sich violette Joddämpfe nicht mehr zeigen.

Hauptsächlich hängt die Gewinnung eines reinen Jods vom mäßigen Erhitzen der Mischung ab; schon bei

Fig. 944.



gelindem Erwärmen wird alles Jod der Lauge gewonnen, und wenn es auch durch Cyanjod unter Umständen verunreinigt wird, so mengt sich ihm doch kein Chlorjod bei, das sich zwar aus Jod und dem nach Zersetzung der Jodwasserstoffsäure aus Chlorwasserstoffsäure mit Braunstein erzeugten Chlor bildet, aber bei mäßigem Erhitzen der Mischung nicht in die Vorlagen übergehen wird.

Die Ausscheidung des Jods aus der Jodlauge durch Schwefelsäure und Braunstein veranschaulichen folgende Formeln:

a. $\underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{2(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{SKO_4 . SHO_4}_{\text{Saures schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{JH}_{\text{Jodwasserstoff.}}$

b. $\underbrace{JH}_{\text{Jodwasserstoff.}} + \underbrace{SHO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Braunstein.}} =$

$\underbrace{SMnO_4}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J.}_{\text{Jod.}}$

Oder zusammengezogen:

$\underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{3(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Braunstein.}} =$

$\underbrace{SKO_4 . SHO_4}_{\text{Saures schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{SMnO_4}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J.}_{\text{Jod.}}$

Anstatt des oben beschriebenen Apparats verwendet man nach Krieg in W. Patterson's Fabrik zu Glasgow zur Destillation von Jod einen gußeisernen halbkugelförmigen Kessel von etwa 4 Fuß Durchmesser, der in einer besonderen Feuerung eingemauert ist; auf demselben ist ein bleierner Deckel mit zwei Helmen von Steinzeug mittelst Cements befestigt, welche letztere die Joddämpfe in zwei Systeme von je 4 bis 5 Stück thönerner, eiförmiger, $2\frac{1}{2}$ Fuß langer und im Bauche 1 Fuß dicker Vorlagen führen. Der Boden derselben besteht aus einer einsetzbaren Thonplatte, in deren Mitte sich eine Oeffnung zur Aufnahme des Helmrohrs oder der Hälse der vorliegenden Vorlagen befindet. Nachdem die Fugen zwischen den Thonplatten der Vorlagen und den Hälsen mit nassem Thon verstrichen sind, wird täglich destillirt, jeden Morgen in den Kessel nach Ablassen des abdestillirten Inhalts neue Jodlauge mit Braunstein und Schwefelsäure gebracht und wieder destillirt; aber erst nach etwa 14 Tagen werden die Thonplatten aus den Vorlagen genommen und ihr Inhalt ausgeschüttet. Es ist das allerdings für die Arbeiter eine lästige Arbeit, da das schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfende Jod die Augen heftig angreift.

Indessen herrscht nicht nur Verschiedenheit in den zur Jodgewinnung angewendeten Apparaten, sondern auch in den dazu befolgten Methoden.

In der Fabrik von Cournerie in Cherbourg wird in die daselbst aus Varec gewonnene Jodlauge nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure langsam so lange Chlorgas geleitet, bis alles darin vorkommende Jodnatrium und Jodmagnesium in Chlornatrium und Chlormagnesium zersetzt ist; das sich absetzende Jod wird in conischen Thongefäßen gesammelt, deren untere Oeffnungen mit einem Scherben und einer Kiesschicht verschlossen sind; die Lauge sickert allmälig ab, und nachdem man das zurückbleibende Jod mit wenig eiskaltem Wasser abgespült hat, breitet man es auf poröse Ziegelsteine zum Trocknen aus.

Da nach beiden angeführten Methoden die Bildung von Chlorjod und damit eine Verunreinigung des Jods nur schwer zu vermeiden ist, so verdienen folgende freilich noch wenig im Großen befolgte Methoden einige Beachtung, welche die Bildung von Chlorjod ausschließen. Man destillirt die Jodlaugen nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure unter Zusatz von Eisenchloridlösung, wobei Jod mit Wasser in die Vorlage überdestilliren. Den hierbei stattfindenden Vorgang drückt die Gleichung aus:

$\underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{2(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{fe_2Cl_3}_{\text{Eisenchlorid.}} =$

$\underbrace{SKO_4 . SHO_4}_{\text{Saures schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{2(FeCl)}_{\text{Eisenchlorür.}} + \underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$

Nach Luchs wird die Jodlauge zur Trockne verdunstet; werden dann 25 Th. des Rückstandes in 50 Th. Wasser gelöst, die Lösung mit 24 Th. Schwefelsäure langsam vermischt und dazu nach und nach 7 Th. gepulvertes saures chromsaures Kali unter tüchtigem Umrühren gesetzt, so scheidet sich fast alles Jod sofort in groben Krystallen ab, die mit etwas Wasser abgewaschen, getrocknet und noch sublimirt werden. Den Vorgang veranschaulicht die Gleichung:

$\underbrace{3(KJ)}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{CrKO_4 . CrO_3}_{\text{Saures chromsaures Kali.}} + \underbrace{7(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} =$

$\underbrace{S_3Cr_2O_{12} . SKO_4}_{\text{Chromalaun.}} + \underbrace{3(SKO_4)}_{\text{Schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{7(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J_3}_{\text{Jod.}}$

Jodarme Laugen werden zweckmäßig nach Soubeiran mit Schwefelsäure neutralisirt, dann mit Lösungen von 1 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Th. schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, wobei das Eisen-

oxydul auf Kosten des Sauerstoffs vom Kupferoxyd in Eisenoxyd verwandelt wird, während dem Kupferoxydul entsprechendes Kupferjodür als weißer Niederschlag abgeschieden wird:

$$\underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{2(SCuO_4)}_{\text{Schwefelsaures Kupferoxyd.}} + \underbrace{2(SFeO_4)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} =$$

$$\underbrace{S_3fe_2O_{12}}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd.}} + \underbrace{SKO_4}_{\text{Schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{Cu_2J}_{\text{Kupferjodür.}}$$

Das abfiltrirte und mit Wasser gewaschene Kupferjodür wird dann entweder mit Braunstein und Schwefelsäure, oder nach dem Trocknen mit Braunstein allein gemischt in einer Retorte erhitzt, wobei das Jod nach folgenden Gleichungen frei wird und in die Vorlagen übergeht:

$$\underbrace{Cu_2J}_{\text{Kupferjodür.}} + \underbrace{2(MnO_2)}_{\text{Braunstein.}} + \underbrace{4(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} =$$

$$\underbrace{2(SCuO_4)}_{\text{Schwefelsaures Kupferoxyd.}} + \underbrace{2(SMnO_4)}_{\text{Schwefelsaures Manganoxydul.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Oder:

$$\underbrace{Cu_2J}_{\text{Kupferjodür.}} + \underbrace{3(MnO_2)}_{\text{Braunstein.}} = \underbrace{2(CuO)}_{\text{Kupferoxyd.}} + \underbrace{MnO\,.\,Mn_2O_3}_{\text{Manganoxyduloxyd.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Nach allen diesen Methoden gewinnt man aus der Jodlauge das Jod ohne namhaften Verlust. Aber es ist Thatsache, daß ein solcher beim Darstellen von Kelp und Varec, also beim Verbrennen von Tangen stattfindet; denn ein nicht unbedeutender Theil der darin enthaltenen Jodverbindungen wird in der hohen Temperatur zersetzt und ihr Jod entweicht. Um solche Jodverluste zu vermeiden, hat man mehrfach versucht, das Jod der Tange direct, ohne Einäscherung derselben zu gewinnen. *Kemp* läßt die namentlich im Herbst sehr jodreichen Laminaria-Arten zerquetscht in großen Behältern einige Tage an der Luft stehend gähren, und nachdem sie fast ausgegohren und in einen dicken Brei verwandelt sind, diesen nach Zusatz von etwas salzsäurehaltigem Wasser auspressen. Der ausgepreßte Saft wird dann entweder mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, oder mit Chlorkalklösung vermischt, wobei sich Chlor entwickelt und das Jod der gelösten Jodverbindungen frei macht. Die Mischung wird darauf mit einer Verbindung aus Stärkmehl und Bleioxyd, erhalten durch Mischen von Stärkmehl mit Bleiessig (Bd. II. S. 758), gemengt, der entstehende alles Jod als Jodblei enthaltende Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit einer Lösung von Schwefelkalium digerirt, wobei unter Bildung von unlöslichem Schwefelblei alles Jod des Niederschlages als Jodkalium in Lösung geht. Aus dieser wird das Jod wie oben angegeben gewonnen. — Man hat ferner vorgeschlagen, die getrockneten Tange der trocknen Destillation zu unterwerfen; es findet sich das Jod meistens im Destillate; nach einem Versuche lieferten 20000 Ctnr. Tang = 2600 Pfd. = 0,13 Proc. Jod und außerdem wurden als Nebenproducte noch viel brennbares Gas, flüchtiges brennbares Oel, Ammoniak und Kohle gewonnen, welche, wenn sie verwerthet werden können, die Kosten der Jodgewinnung herabdrücken. — Solche lediglich die Abscheidung des Jods aus Tangen bezweckende Verfahren werden mehr befolgt werden, wenn erst die gleichzeitige Gewinnung von Chlorkalium aus Tangen nicht mehr vortheilhaft erscheint.

Außer den Tangen sind bislang nur wenige Substanzen und im Allgemeinen nicht mit Vortheil auf Jod verarbeitet worden. *Bechi* schlug vor, in jodhaltigem Mineralwasser das Jod aus seinen Verbindungen durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch Chlor frei zu machen, die Mischung durch eine Schicht frisch ausgeglühter Kohle zu filtriren, darauf die alles Jod aufgenommen habende Kohle erst mit Wasser zu waschen und sie dann mit Kalilauge zu übergießen, wobei das Jod der Kohle als Jodkalium und jodsaures Kali in Lösung geht. Letztere liefert durch Zersetzung mit Braunstein und Schwefelsäure Jod. Oder er verlangt die jodhaltige Kohle mit frisch gefälltem und in Wasser vertheiltem Eisenoxydulhydrat zu digeriren, darauf die alles Jod als Eisenjodür enthaltende filtrirte Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu mischen und das niederfallende Kupferjodür wie oben angegeben auf Jod zu verarbeiten. — Ferner ist von *Faure* vorgeschlagen, aus der beim Raffiniren des Chilisalpeters oder bei seiner Umwandlung in Kalisalpeter fallenden Mutterlauge Jod darzustellen. Roher Chilisalpeter enthält nach *Krafft* 0,059 Proc., die bei seinem Raffiniren fallende Mutterlauge nach *Reichhardt* etwa 0,28 Proc. Jod, hauptsächlich als jodsaures Natron, weniger als Jodnatrium und Jodmagnesium. Leitet man in die Mutterlauge schweflige Säure so lange, bis das sich ausscheidende Jod sich wieder zu lösen beginnt, so ist nur das jodsaure Natron nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{JNaO_6}_{\text{Jodsaures Natron.}} + \underbrace{5(SO_2)}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} =$$

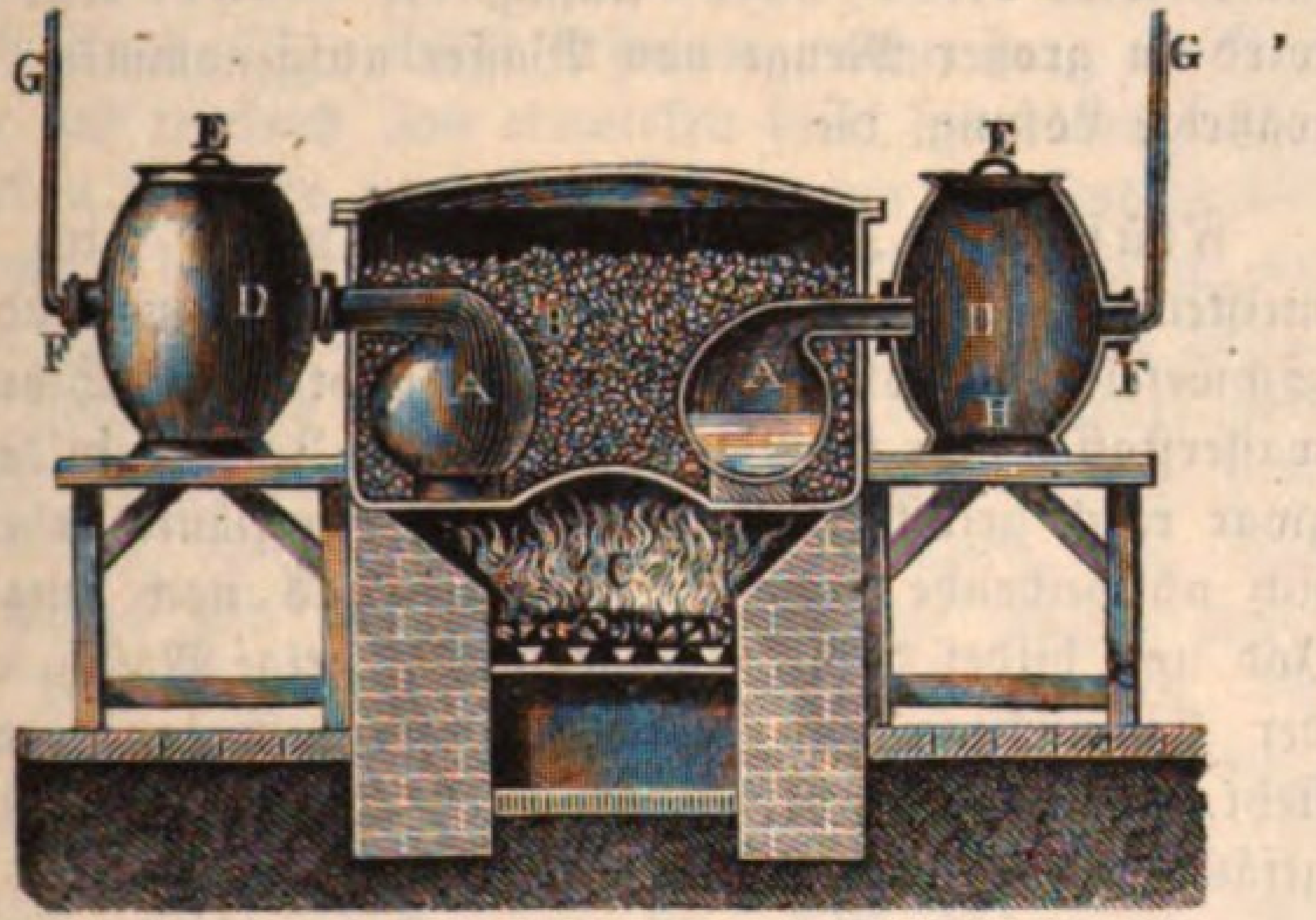
$$\underbrace{SNaO_4}_{\text{Schwefelsaures Natron.}} + \underbrace{4(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Um nun auch das Jod zu erhalten, welches als Jodmetall in der Mutterlauge war, wird sie noch mit Chlor behandelt. Sowohl das durch schweflige Säure als das durch Chlor ausgeschiedene Jod wird durch ein mit Sand belegtes Sandsteinfilter abfiltrirt und auf porösen Gipssteinen getrocknet. — Die Jodgewinnung aus Mineralwasser oder Chilisalpeter konnte bisher nicht mit der aus Kelp und Varec concurriren, weil der Jodgehalt jener Materialien verhältnißmäßig zu gering ist; aller jährlich exportirte rohe Chilisalpeter, dessen Menge 1865 = $2\frac{1}{2}$ Million Ctnr. betrug und etwa 1475 Ctnr. Jod enthält, würde freilich mehr als hinreichen, um die jetzt jährlich aus Tangen producirte Menge Jod zu liefern.

Das Jod wird meistens *raffinirt* in den Handel gebracht; es wird einer Sublimation unterworfen, wodurch es reiner und in größeren Krystallen gewonnen auch ansehnlicher wird. Solche Sublimation ist leicht auszuführen in einer im Sandbade liegenden, mit einer von außen abzukühlenden Vorlage verbundenen Retorte, oder zwischen zwei Porzellanschalen mit geschliffenen Rändern, von denen die eine im Sandbade, die andere

umgekehrt auf jener steht; nur ist zur Gewinnung großer Jodkrystalle geboten, mit nicht zu kleinen Mengen Jods zu operiren, die Erhitzung der mit rohem Jod gefüllten Apparate stets mäßig zu halten und vor Allem das Jod vor der Sublimation durchaus trocken zu machen. Einen größeren Apparat zum Raffiniren des Jods zeigt Fig. 945. Das Jod wird in die irdenen Retorten *A* gebracht, welche im Sandbade *B* ganz mit Sand umgeben sind und durch ein Feuer bei *C* erwärmt werden. Das Jod schmilzt bald, beginnt zu verdampfen, die Dämpfe gelangen durch den kurzen Hals der Retorte in ein Steingutgefäß *D*, welches luftdicht mit der Retorte verbunden ist, von außen durch einen Strom kalten Wassers kalt gehalten wird, in seinem Tubulus ein Glasrohr *G* stecken hat, durch welches die Luft des Apparats entweichen kann, und mit einem Deckel *E* versehen ist, der

Fig. 945.



bei seinem Entleeren geöffnet wird. Die bei langsamer Sublimation in diesem Apparat gewonnenen Jodkrystalle erreichen oft die Länge eines Zolles.

Eigenschaften. Das im Handel vorkommende Jod bildet schwarzgraue, metallglänzende, weiche, biegsame, mehr oder weniger zerbrochene Tafeln, deren Grundform ein Rhombenoctaeder ist; sie haben sich häufig eine auf der anderen so ausgebildet, daß die Flächen der einen denen der anderen parallel sind. Dünne Krystalltafeln lassen nach Gmelin rothes Licht durch; nach Payen sind aber selbst Krystalle von 0,002 Millim. Durchmesser vollständig undurchsichtig. Das spec. Gew. des Jods ist nach Gay-Lussac 4,948 bei 17°, nach Billet 4,917 bei 40,3°; 4,886 bei 60°; 4,857 bei 79,6°; 4,841 bei 89,8°; 4,825 bei 107°, seinem Schmelzpunkte. Es dehnt sich bei Temperaturzunahme für je 1° um 0,000235 seines Volums aus, siedet bei 180° unter Entwicklung eines veilchenblauen, Augen und Respirationsorgane stark reizenden Dampfes, der von allen bekannten Dämpfen am dichtesten ist, nach Dumas das spec. Gew. 8,716 besitzt und sich schon bei mäßiger Abkühlung wieder zu krystallinischem Jod condensirt. Nur in dünnen Schichten oder mit Gasen oder Luft gemengt ist übrigens der Joddampf violett; in reinem Zustande und dicken Schichten ist er schwarz und undurchsichtig. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitztes Jod zeigt nach Regnault beim Krystallisiren lange Zeit constant die Temperatur von 113,6°. Obgleich das Jod erst bei ziemlich hoher Temperatur siedet, so verflüchtigt es sich doch auch bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in feuchter Luft und ist mit Wasserdämpfen überzudestilliren. Es riecht eigenthümlich, schmeckt wenig aber doch herbe, zerstört die Schleimhäute, färbt die Oberhaut vorübergehend rothbraun. Im starren Zustande ist es ein Nichtleiter, im flüssigen ein schwacher Leiter für Elektricität.

Das chemische Zeichen für Jod = J; sein Atomgewicht nach Marignac = 127.

Jod löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nach Gay-Lussac in 700 Th., nach Bosse in 3800 Th., nach Wittstein in 5524 Th. Wasser mit bläulichgelber, in Weingeist und Aether reichlich mit rothbrauner, in Chloroform und Benzol mit rother, in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe. Ganz mechanisch löst es sich auch in einigen Salzlösungen, z. B. in Lösungen von Jodkalium, Chlorammonium, salpetersaurem Ammonium mit rothbrauner Farbe auf, aber in anderen Salzlösungen löst es sich nicht unzersetzt, z. B. in Kalilauge nach Schönbein erst als unterjodigsaures Kali, das sich aber beim Kochen der Lösung sogleich, beim Stehen allmälig in Jodkalium und jodsaures Kali umwandelt, in Cyankaliumlösung nach Langlois als Jodcyankalium (J_2 + $KCy = KJ . CyJ$).

Aehnlich wie Chlor wirkt Jod, nur in geringerem Grade, zerstörend auf organische Körper unter theilweiser Entziehung ihres Wasserstoffs; auch oxydirt es bei Gegenwart von Wasser unter Zersetzung desselben mehrere Sauerstoffverbindungen: Schweflige Säure wird in Schwefelsäure verwandelt: $(SO_2 + 2\,(HO) + J = SHO_4 + HJ)$, arsenige Säure in Arsensäure: $(AsO_3 + 2\,(HO) + J_2 = AsO_5 + 2\,HJ)$; auch Salze, deren Base oder Säure oxydirbar sind, werden durch Entziehung von Metall durch Jod oxydirt: Unterschwefligsaures Natron wird in tetrathionsaures Natron verwandelt $(2\,(S_2NaO_3) + J = S_4NaO_6 + NaJ)$, arsenigsaures Natron in arsensaures Natron $(As\,Na_3O_6 + J_2 + 2\,(HO) = As\,Na_3O_8 + 2\,(HJ)$.

Stärkmehl, besonders im aufgequollenen Zustande als Kleister, wird durch Jodlösung intensiv blau gefärbt, entfärbt sich beim Erhitzen der Mischung, färbt sich wieder bei ihrem Erkalten und wird nach Pohl durch langes Waschen mit Wasser, noch leichter mit Weingeist entfärbt. Das Jodstärkmehl ist keine chemische, sondern nur eine mechanische Verbindung zwischen Stärkmehl und Jod, nach Personne gleichsam ein Lack, ein unlöslicher mit Jod gefärbter Körper. Danach erklärt sich sein Verhalten beim Kochen und Erkalten seiner Mischung mit Wasser, sein Verhalten gegen Wasser und Weingeist, welche beide das Jod lösen. Nach Personne wird beim Kochen des Jodstärkmehls mit Wasser ein Theil des Stärkmehls löslich, kann also auch nicht mehr mit Jod blau gefärbt sein; dann verflüchtigt sich auch dabei ein Theil Jod und ein anderer geht in einen Zustand über, in dem es Stärkmehl erst nach Zusatz von Chlor oder Salpetersäure blau färbt. Nach Pohl und Fresenius aber nimmt dabei das Absorptionsvermögen des Stärkmehls zum Jod ab, das Lösungsvermögen des Wassers für letzteres hingegen zu, und theil-

weise geht das Jod vom Stärkmehl ins Wasser über, theilweise entweicht es mit den Wasserdämpfen; beim Erkalten der Mischung findet das Umgekehrte Statt und es tritt, sofern nicht alles Jod beim Kochen verdampft ist, die Blaufärbung des Stärkmehls wieder ein.

Verbindungen. Im Allgemeinen vereinigt sich Jod nicht so leicht mit anderen Elementen wie das ihm ähnliche Chlor; aber dennoch verbindet es sich mit einigen Elementen direct, z. B. schon beim Verreiben mit Quecksilber zu Quecksilberjodür, bei Berührung mit Eisen und Zink unter Wasser zu Eisen- oder Zinkjodür, beim Erwärmen mit Schwefel zu Jodschwefel, beim Eintragen in eine Phosphorlösung zu Jodphosphor, beim Zusammentreten seines Dampfes mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm zu Jodwasserstoff u. s. w. Mit anderen Elementen verbindet es sich indirect durch wechselseitige Zersetzung ihrer Verbindungen mit Jodverbindungen, z. B. beim Mischen von Eisenjodürlösung und Potaschenlösung entsteht Jodkalium, von Jodkaliumlösung und Silberlösung fällt Jodsilber u. s. w. Die wichtigsten Jodverbindungen, insofern sie nicht in späteren Artikeln berücksichtigt werden, sind in Folgendem zusammengestellt.

Mit Wasserstoff. Es existirt bisher nur eine Verbindung zwischen Jod und Wasserstoff, die Jodwasserstoffsäure, HJ, mit 99,21 J und 0,78 H. Ist von Gay-Lussac entdeckt und untersucht; bildet sich nach Corenwinder direct aus ihren Elementen beim Ueberleiten von Joddampf mit Wasserstoff über auf 300 bis 400° erhitzten Platinschwamm; ferner nach Gay-Lussac beim Einwirken von Jod auf Phosphor unter Wasser, wobei sich der zuerst bildende Jodphosphor mit dem Wasser zu phosphoriger Säure und Jodwasserstoff umsetzt:

$$\underbrace{PJ_3}_{\text{Jodphosphor.}} + \underbrace{6(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{PH_3O_6}_{\text{Phosphorige Säure.}} + \underbrace{3(HJ)}_{\text{Jodwasserstoffsäure.}}$$

Natürlich bildet sie sich auch direct beim Einwirken von Wasser auf Jodphosphor und außerdem nach Gay-Lussac durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Jod unter Abscheidung von Schwefel ($SH + J = S + HJ$), nach Méne beim Erwärmen von Jod mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron ($SNaO_3 + HO + J = SNaO_4 + HJ$), oder nach Gladstone mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron unter Abscheidung von Schwefel ($S_2NaO_3 + HO + J = SNaO_4 + S + HJ$), auch nach Hofmann bei gelindem Erwärmen von Jod in trocknem Phosphorwasserstoffgase, wobei die neben Jodphosphor entstehende Jodwasserstoffsäure sich mit einem Ueberschuß von Phosphorwasserstoff zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt: $J_5 + 4(PH_3) = PJ_2 + 3(PH_4J)$. Die Jodwasserstoffsäure kann nicht, ähnlich wie Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz, durch Destillation von Jodalkalien mit Schwefelsäure gewonnen werden, denn die dabei allerdings zuerst frei werdende Jodwasserstoffsäure zerlegt sich weiter mit der Schwefelsäure zu Wasser und schwefliger Säure nach der Gleichung:

a. $$\underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{SHO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{SKO_4}_{\text{Schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}}$$

b. $$\underbrace{HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}} + \underbrace{SHO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Zur Darstellung reiner gasförmiger Jodwasserstoffsäure übergießt man in einem Gasentwicklungsgefäße 1 Th. amorphen Phosphor mit einer dünnen Schicht Wasser, fügt 9 bis 10 Th. Jod hinzu, erwärmt die Mischung gelinde und leitet das sich entwickelnde Jodwasserstoffgas mittelst eines gebogenen Glasrohrs auf den Boden eines trocknen Glases, aus dem es allmälig die Luft verdrängt. Da es von Wasser reichlich aufgenommen, von Quecksilber zersetzt wird, so kann es nicht über Wasser oder Quecksilber aufgesammelt werden. — Jodwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von 4,43 spec. Gew., riecht stechend, schmeckt sauer, bildet in feuchter Luft Nebel, reagirt sauer, wird bei — 17,5° flüssig, bei — 51° fest. Es wird in großer Menge von Wasser aufgenommen; seine wäßrige Lösung, die

Flüssige Jodwasserstoffsäure, wird aber meistens nicht aus Jodphosphor, sondern aus Jod mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in in Wasser vertheiltes Jod, so bildet sich zwar rasch gelöst werdende Jodwasserstoffsäure, aber der sich abscheidende Schwefel umhüllt das noch ungelöste Jod und bildet damit eine braune klebrige Masse, welche der Einwirkung von Schwefelwasserstoff lange widersteht. Um dies zu verhindern, stellt man sich zuerst eine gesättigte wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff dar, trägt in dieselbe kleine Portionen Jod, bis ihr Geruch verschwunden ist; darauf sättigt man sie wieder mit Schwefelwasserstoff, fügt wieder Jod hinzu und so fort, bis alles Jod verbraucht ist. Ist nach Erlenmeyer das spec. Gew. der Säure 1,3, so findet bei weiterem Zusatz von Jod und Schwefelwasserstoff keine Jodwasserstoffsäurebildung mehr Statt. Die wäßrige Säure wird schließlich zur Entfernung von beigemischtem Schwefelwasserstoff schwach erwärmt, dann vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. — Flüssige Jodwasserstoffsäure ist eine farblose, mehr oder weniger sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, die, wenn sie sehr concentrirt ist, nach de Luynes beim Erwärmen bis 55° reichlich Jodwasserstoffgas entwickelt, dann aber plötzlich eine Temperatur von 126° annimmt und siedet; überdestillirende Säure hat 1,7 spec. Gew. und enthält nach Roscoe 57 Proc. Jodwasserstoffsäure. An der Luft färbt sie sich rasch braun, weil deren Sauerstoff ihren Wasserstoff zu Wasser oxydirt, Jod frei wird und sich löst; aus solcher Lösung scheidet sich häufig Jod in großen dicken Krystallen aus. Und wie durch den Sauerstoff der Luft, so wird sie auch durch viele Sauerstoff abgebende Substanzen, als Untersalpetersäure, concentrirte Salpetersäure, Chromsäure, Jodsäure u. a. unter Austritt von Jod zersetzt; sie ist demnach ein Desoxydationsmittel für diese Substanzen, auch für organische Körper nach de Luynes und Salet besonders dann, wenn sie gleichzeitig mit amorphem Phosphor auf dieselben einwirkt; das frei werdende Jod verbindet sich dann mit dem Phosphor zu

Jodphosphor, dieser zersetzt sich mit Wasser, so daß wieder Jodwasserstoffsäure entsteht, und also weniger Jodwasserstoffsäure ursprünglich anzuwenden nöthig ist, als wenn der Phosphor weggelassen war.

Jodwasserstoffsäure ist wie Chlorwasserstoffsäure eine einbasische Säure, bildet mit einigen Metallen unter Wasserstoffentwicklung, mit basischen Metalloxyden unter Wasserbildung Salze, Jodmetalle, Jodide; sie scheidet auch in Wasser unlösliche Jodmetalle aus entsprechenden Metalllösungen als Niederschläge aus, die häufig charakteristisch gefärbt sind und deren Entstehung zum Theil zu ihrer Erkennung dient. Sie fällt z. B. aus Silberlösung gelbliches, in Ammoniak unlösliches Jodsilber, woran sie zu erkennen ist.

Mit Chlor. Jod und Chlor vereinigen sich direct mit einander zu zwei Verbindungen, eine dritte ist als Zersetzungsproduct der ersten zu betrachten, die Existenz einer vierten ist zweifelhaft.

Jodchlorür, Einfach-Chlorjod, JCl mit 78,1 J und 21,9 Cl. Wird erhalten, wenn man trocknes Chlor auf trocknes Jod einwirken läßt, bis dieses flüssig geworden ist, oder nach Bunsen, wenn man Jod in Königswasser löst, die mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether schüttelt, die aufschwimmende Lösung des gebildeten Jodchlorürs in Aether abhebt, einige Male mit Wasser wäscht und davon zuletzt freiwillig an der Luft den Aether verdunsten läßt. Rothbraunes Oel, das nach Chlor und Jod stechend riecht, die Augen heftig reizt, beißend und stark zusammenziehend schmeckt, die Haut dunkelgelb färbt, sich mit Wasser in Jod, Jodsäure, Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff zersetzt, aber in Weingeist und Aether unzersetzt löslich ist. Nach langem Aufbewahren fand Kämmerer in diesem Jodchlorür kleine rothe zerfließliche Octaeder ausgeschieden, deren Zusammensetzung der Formel JCl_4 entsprach.

Nach Trapp wird eine isomere Modification des Jodchlorürs erhalten beim Einleiten eines raschen Stromes Chlorgas in schmelzendes Jod, bis dieses verschwunden ist. Dieses Jodchlorür bildet hyacinthrothe durchsichtige glänzende Tafeln oder Säulen, die bei 25° schmelzen, sehr flüchtig sind, unangenehm riechen, durch Wasser zersetzt werden, in Weingeist und Aether sich lösen, jedoch nicht einfach durch Erhitzen (selbst bis 180°) der flüssigen Modification gebildet werden können.

Jodchlorid, Dreifach-Chlorjod, JCl_3 mit 54,4 J und 45,6 Cl. Wird erhalten, wenn man auf schwach erwärmtes Jod so lange trocknes Chlor einwirken läßt, bis alles Jod sich in eine gelbe krystallinische Masse umgewandelt hat, oder auch wenn trocknes Salzsäuregas auf gepulverte Jodsäure einwirkt ($JO_5 + 5(HCl) = 5(HO) + Cl_2 + JCl_3$). Gelbe rhombische Säulen, die bei 25° schmelzen, sich sublimiren lassen, höchst durchdringend stechend riechen, zu Thränen und Husten reizen, stark abstringirend schmecken, sich in Wasser, Weingeist und Aether unzersetzt lösen.

Mit Brom verbindet sich Jod nach Balard in noch nicht sicher bestimmtem Verhältniß.

Mit Cyan vereinigt sich Jod nicht direct, aber doch ist eine Verbindung bekannt:

Jodcyanür, Cyanjod, JCy mit 83 J und 17 Cy. Ist nicht selten im käuflichem Jod enthalten (Klobach fand in einem solchen 0,94 Proc.), weil bei Darstellung des Kelps aus stickstoffhaltigen und kohlenstoffreichen Bestandtheilen der Tange wohl Cyanverbindungen entstehen, die zu seiner Bildung Veranlassung geben. Es bildet sich, indem man Cyanquecksilber oder Cyansilber mit Jod erwärmt, wo es sich dann in weißen langen Nadeln im Halse des Gefäßes verdichtet, oder nach Linnemann, wenn man fein gepulvertes Cyanquecksilber mit einer ätherischen Lösung von 2 Th. Jod übergießt, die Lösung des Jodcyans an der Luft freiwillig verdunsten läßt und den Rückstand durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Die weißen Krystalle haben scharfen Geruch, reizen die Augen heftig, sind sehr giftig, leicht und unzersetzt in Wasser, Weingeist und Aether löslich.

Mit Sauerstoff. Bisher sind nur zwei Säuren als Verbindungen von Jod mit Sauerstoff sicher bekannt, die beide nicht durch directe Vereinigung ihrer Elemente entstehen:

Jodsäure, JO_5 mit 76,1 J und 23,9 O. Ist von Gay-Lussac 1815 entdeckt, kommt als Natronsalz öfter im Chilisalpeter vor und bildet sich: nach Colin bei längerem Kochen von Jod mit concentrirter Salpetersäure; nach Serullas beim Einwirken von Chlor auf in Wasser vertheiltes Jod neben Salzsäure ($J + Cl_5 + 5(HO) = JO_5 + 5(ClH)$); sie entsteht ferner als jodsaures Salz: beim Lösen von Jod in Lösungen der Alkalien oder alkalischen Erden neben Jodmetall (z. B. $J_6 + 6(KHO_2) = JKO_6 + 5(KJ) + 6(HO)$); nach W. Flight beim Mischen einer concentrirten wäßrigen Chlorkalklösung mit weingeistiger Jodlösung unter Vermeidung von Erwärmung, wobei der unterchlorigsaure Kalk des Chlorkalks bei Gegenwart von Wasser auf Jod unter Entfärbung der Mischung einwirkt und neben Salzsäure und Chlorcalcium auch jodsaurer Kalk entsteht: ($5(ClCaO_2) + J_2 + 2(HO) = 2(HCl) + 3(CaCl) + 2(JCaO_6)$); nach Péan de Saint-Gilles beim Einwirken von übermangansaurem Kali auf Jod oder Jodwasserstoffsäure neben Kalihydrat und Mangansuperoxydhydrat: ($HJ + 2(Mn_2KO_8) + 4(HO) = JKO_6 + KHO_2 + 4(MnHO_3)$).

Zur Gewinnung kleinerer Mengen wasserfreier Jodsäure werden in einer geräumigen Retorte zur Zeit nicht mehr als 5 bis 10 Gramm Jod mit 2 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. gelinde erwärmt; sobald die Säure nicht mehr einwirkt, wird sie abgegossen, durch neue ersetzt und die Mischung so lange erwärmt, bis das Jod sich in pulvrige Jodsäure verwandelt hat; diese wird von der überstehenden Salpetersäure getrennt zur Trockne verdampft und durch Erhitzen in einem Luftstrom bei 170° vollständig von Salpetersäure befreit. Nach Kämmerer löst man zur Gewinnung größerer Mengen wasserfreier Jodsäure Jod in heißgesättigtem Barytwasser, filtrirt den sich ausscheidenden jodsauren Baryt ab, leitet in die abfiltrirte Jodbariumlösung Chlor, wobei erst fein vertheiltes Jod abgeschieden wird; dies wird aber sehr rasch oxydirt und so alles gelöst gewesene Jodbarium in jodsauren Baryt umgewandelt, der sich ausscheidet. Sämmtlicher jodsaure Baryt wird durch Schwefelsäure

zersetzt; 9 Th. desselben werden mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser 1/2 Stunde gekocht, darauf die Jodsäurelösung vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft. Die sich ausscheidenden Krystalle von Jodsäurehydrat (JHO_6) werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und endlich auf 170° erwärmt, um sie in wasserfreie Jodsäure umzuwandeln.

Wasserfreie Jodsäure ist ein weißes krystallinisches Pulver, in Wasser und Weingeist löslich. Ihre wäßrige Lösung reagirt sauer; hinreichend concentrirt und namentlich wenn noch mit wenig Salpetersäure verunreinigt scheidet sie Jodsäurehydrat in rhombischen Tafeln ab, die in Weingeist löslich sind, beim Uebergießen mit absolutem Weingeist oder beim Erwärmen auf 130° in Weingeist unlöslich werden und unter Wasserverlust in ein der Formel $3(JO_5)\,HO$ entsprechendes Jodsäurehydrat umgewandelt sind. Erst bei 170° geht es in wasserfreie Jodsäure über und diese zersetzt sich in noch höherer Temperatur in seine Bestandtheile.

Jodsäure wirkt im höchsten Grade oxydirend auf fast alle Metalle und viele organische Substanzen unter Abscheidung von Jod. Bringt man ihre wäßrige Lösung mit schwefliger Säure zusammen, so wird diese zu Schwefelsäure umgewandelt, anfangs unter Abscheidung von Jod, später unter Bildung von sich lösender Jodwasserstoffsäure; ähnlich verhält sie sich gegen Schwefelwasserstoff; mit Jodwasserstoffsäure zersetzt sie sich in Jod und Wasser; mit Salzsäure liefert sie Jodchlorid (S. 429) und Chlor. — Sie bildet neutrale und saure Salze, ist demnach wahrscheinlich eine mehrbasische Säure. Ihre Salze, Jodate, sind zum Theil krystallisirbar, meistens in Wasser wenig oder gar nicht löslich, entwickeln beim Erhitzen unter Hinterlassung eines Jodmetalls oder Metalloxyds Sauerstoff, verpuffen beim Erhitzen mit organischen Substanzen und werden wie die Säure selbst durch desoxydirende Körper zersetzt.

Ueberjodsäure, JO_7 mit 69,4 J und 30,6 O. Sie wurde von Magnus und Ammermüller 1833 entdeckt und wird in folgender Weise dargestellt: In die erwärmte Lösung von gleichen Theilen Natronhydrat und jodsaurem Natron wird Chlorgas geleitet, wobei Chlornatrium und basisch überjodsaures Natron entstehen:

$$\underbrace{3(NaHO_2)}_{\text{Natronhydrat.}} + \underbrace{JNaO_6}_{\text{Jodsaures Natron.}} + \underbrace{Cl_2}_{\text{Chlor.}} =$$
$$\underbrace{2(NaCl)}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{JNaO_8\,.\,NaO\,.\,3(HO)}_{\text{Basisches überjodsaures Natron.}}$$

Dieses basische überjodsaure Natron scheidet sich aus, wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gemischt, das dabei niederfallende basische überjodsaure Silberoxyd ($JAgO_8\,.\,AgO\,.\,3(HO)$) abfiltrirt und seine Lösung in warmer Salpetersäure zur Krystallisation eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle sind überjodsaures Silberoxyd ($JAgO_8$); werden sie mit Wasser übergossen, so zersetzen sie sich in gelöst werdende Ueberjodsäure und ungelöst bleibendes basisches überjodsaures Silberoxyd:

$$\underbrace{2(JAgO_8)}_{\text{Ueberjodsaures Silberoxyd.}} + \underbrace{3(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{JO_7}_{\text{Jodsäure.}} + \underbrace{JAgO_8\,.\,AgO\,.\,3(HO)}_{\text{Basisches überjodsaures Silberoxyd.}}$$

Die Ueberjodsäure ist in der filtrirten Lösung als Ueberjodsäurehydrat gelöst, das sich in rhomboedrischen Säulen, nach der Formel $JHO_8\,.\,4\,HO$ zusammengesetzt, beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade und zuletzt im Vacuo neben Schwefelsäure ausscheidet, bei 200 bis 210° sein Wasser zwar verliert, dann aber auch in Sauerstoff und Jodsäure zerlegt wird. Im Ganzen gleicht die Ueberjodsäure in ihrem chemischen Verhalten der Jodsäure, unterscheidet sich von dieser dadurch, daß ihre Lösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht verändert wird, auch beim Einleiten von schwefliger Säure kein Jod abscheidet. Sie ist nach Langlois eine fünfbasische Säure, bildet Salze, von denen die meisten auf 1 At. Säure 2 At. Metalloxyd und 3 At. Wasser enthalten, in Wasser wenig oder gar nicht löslich sind

Außer den angeführten beiden Verbindungen des Jods mit Sauerstoff existiren nach Millon eine Unterjodsäure: JO_4 und eine der Formel J_5O_{13}, nach Kämmerer eine der Formel J_3O_{13} entsprechend zusammengesetzte Verbindung, nach Lenßen und Löwenthal auch eine Verbindung der unterjodigen Säure mit Jod: $JO\,.\,J_2$, aus der aber bisher die unterjodige Säure nicht abzuscheiden war.

Mit Stickstoff. Weit öfter als die Verbindung des Jods mit Stickstoff wird eine Verbindung des Jods mit Stickstoff und Wasserstoff als

Jodstickstoff bezeichnet. Wird fein gepulvertes Jod mit concentrirter Ammoniaklösung übergossen und die Mischung nicht mit einem Pistill, sondern höchstens mit einer Federfahne umgerührt, oder fügt man zu weingeistiger Jodlösung überschüssige concentrirte wäßrige oder weingeistige Ammoniaklösung, so gewinnt man Jodstickstoff als schwarzbraunes, besonders nach dem Trocknen bei der geringsten Berührung selbst mit einem weichen Gegenstande mit hellem Knall explodirendes Pulver. Wegen dieser Eigenschaft ist es geboten, ihn stets nur zur Zeit in kleinen Mengen darzustellen, durch mehrere kleine Filter abzufiltriren und ihn ohne Anwendung von Wärme und Berührung an der Luft trocknen zu lassen. Die Zusammensetzung dieses Präparats wurde zuerst durch die Formel NJ_3 ausgedrückt; später wurde Wasserstoff darin gefunden, Millon und Marchand stellten dafür die Formel NH_2J, Bineau und Gladstone NHJ_2 auf, welche letztere verdreifacht $= NH_3\,.\,2(NJ_3)$ mitten zwischen der Formel $NH_3\,.\,NJ_3$ und $NH_3\,.\,4\,(NJ_3)$ stände, die Bunsen für zwei auf verschiedene Weise gewonnene Präparate vorschlug. Neuerdings hat nun Stahlschmidt nachgewiesen, daß die Zusammensetzung des Präparats von seiner Bereitungsweise abhängt; durch Mischen von weingeistiger Jodlösung mit wäßriger Ammoniaklösung wird er der Formel NJ_3, mit weingeistiger Ammoniaklösung der Formel NHJ_2 entsprechend zusammengesetzt erhalten.

Jodstickstoff giebt ohne Gasentwicklung beim Aufbewahren unter Wasser Jodammonium und jodsaures Ammon, ferner mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, und mit schwefliger Säure unter Bildung

von wenig Schwefelsäure Jodammonium, mit Salzsäure Jodchlorid und Chlorammonium.

Mit Phosphor, s. Phosphor.

Mit Schwefel, s. Schwefel.

Mit Metallen. Das Jod kann sich mit Metallen zum Theil nur in einem Verhältniß zu Jodiden, zum Theil aber auch in zwei Verhältnissen zu Jodüren und Jodiden vereinigen. Zuweilen findet diese Vereinigung schon bei Berührung des Jods mit dem Metall mit und ohne Temperaturerhöhung Statt; häufiger aber werden Jodmetalle gewonnen durch Einwirkung von Jodlösung auf Metalle, durch Lösen von Jod in Metalloxydlösungen, durch Lösen eines Metalls oder Metalloxyds in Jodwasserstoffsäure, durch Fällen einer Jodsalzlösung mit einer Metallsalzlösung, auch durch Zersetzung jodsaurer Salze in hoher Temperatur oder durch Einwirkung desoxydirend wirkender Substanzen. Mit Vortheil bedient man sich zur Darstellung der meisten Jodmetalle folgender von v. Liebig vorgeschlagenen Methode: In einer Porzellanschale werden 1 Th. amorpher Phosphor mit 40 Th. Wasser und 20 Th. allmälig zugesetztes Jod bis zur Entfärbung der Mischung im Wasserbade erwärmt; die Flüssigkeit, welche die aus dem gebildeten Jodphosphor durch Wasser erzeugte Jodwasserstoffsäure gelöst enthält, wird mit Kalkmilch neutralisirt, dann filtrirt; sie enthält nun Jodcalcium gelöst. Aus dieser Lösung lassen sich mit den entsprechenden kohlensauren und schwefelsauren Metallsalzen in Wasser lösliche, mit den entsprechenden salpetersauren Metallsalzen oder Chlormetallen in Wasser unlösliche Jodmetalle gewinnen, z. B. beim Mischen der Lösung mit kohlensaurem Kali geht unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk Jodkalium in Lösung, beim Mischen mit salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich Jodsilber aus einer Lösung von salpetersaurem Kalk aus.

Jodaluminium, AlJ_3 mit 3,3 Al und 96,7 J. Bildet sich nach Weber beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 10 bis 11 Th. Jod in Glasröhren unter Feuererscheinung, auch beim Erhitzen von Aluminiumpulver mit Jodsilber in Glasröhren, bis letzteres erweicht. Ueber wenig Aluminium sublimirt, erscheint es in farblosen Blättchen, die bei 185° schmelzen, sich an der Luft zersetzen, leicht in Wasser und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Es bildet mit Jodkalium ein Doppelsalz, absorbirt Ammoniak und krystallisirt aus seiner eingedampften wäßrigen Lösung als Jodaluminiumhydrat $AlJ_3 . 12(HO)$.

Jodammonium, NH_4J mit 12,5 NH_4 und 87,5 J. Wird beim Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon und Verdunsten der Lösung erhalten, besser aber dargestellt nach Jacobsen, indem man heiß gesättigte Lösungen gleicher Atome von schwefelsaurem Ammon und Jodkalium mischt, 15 Proc. des angewendeten Wassers Weingeist hinzufügt, nach 12 Stunden das ausgeschiedene schwefelsaure Kali von der Jodammoniumlösung abfiltrirt, diese dann unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation verdampft und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Jodammonium sammelt und trocknet. Aus der Mutterlauge wird etwa gelöstes schwefelsaures Kali durch Weingeist gefällt und sie dann auch zur Krystallisation verdunstet. — Nach Beyer gewinnt man ein sehr weißes Jodammonium, wenn man Lösungen von 48 Th. Wasser und 27,5 Th. Jodkalium und von 48 Th. Wasser und 22 Th. Weinsäure zusammengemischt in einer Kältemischung stehen läßt, bis sich alles saure weinsaure Kalium (Weinstein) ausgeschieden hat, die entstandene wäßrige Jodwasserstoffsäure davon klar abgießt, sofort mit kohlensaurem Ammon neutralisirt und die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Das Jodammonium bildet weiße, an der Luft bald gelb werdende und zerfließende, in Wasser und Weingeist lösliche Würfel von 2,498 spec. Gew. Es wird in der Photographie gebraucht, um die Empfindlichkeit der Collodiumschicht zu erhöhen; der dazu oft verwendete Liqueur de Johnson Nr. 1 ist nach König eine Lösung von 10 Th. Jodammonium in 100 Th. eines Gemisches von 2 Vol. absolutem Weingeist und 1 Vol. absolutem Aether.

Jodantimon, SbJ_3 mit 24,2 Sb und 75,8 J. Bildet sich nach Nickles beim Uebergießen von gepulvertem Antimon mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, oder nach Schneider beim Erhitzen von 1 At. Schwefelantimon mit 3 At. Jod neben Schwefeljodantimon (nach Henry und Garot $SbS_3 J_3$). Glänzende rothe sechsseitige Krystalle von 5,01 spec. Gew., die sich mit Wasser zersetzen, in Weingeist und Aether unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Jodarsen, AsJ_3 mit 16,5 As und 83,5 J. Nach Nickles aus Arsen wie Jodantimon, auch durch Erhitzen von Jod mit überschüssigem Arsen zu erhalten. Ziegelrothe Blätter von 4,39 spec. Gew., die nach Wallace beim Destilliren im Wasserstoffgase gelblich roth werden, in Schwefelkohlenstoff und Wasser (nach Nickles in letzterem jedoch nicht unzersetzt) löslich sind.

Jodblei, PbJ mit 44,9 Pb und 55,1 J. Scheidet sich beim Mischen von wäßriger, mit etwas Essigsäure angesäuerter 12-procentiger Bleizuckerlösung und wäßriger 10-procentiger Jodkaliumlösung als goldgelber Niederschlag aus, der mit Wasser abgewaschen und getrocknet sich erst in etwa 1300 Th. kaltem, 200 Th. siedendem Wasser farblos auflöst, nach Field leicht in wäßriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Beim Erkalten seiner siedendheißen wäßrigen Lösung scheidet es sich in goldglänzenden biegsamen Blättchen ab, hat 6,07 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddampf; verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure und Ammoniak, in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd und Jodkalium. Als Medicament (Plumbum jodatum) wird es zuweilen verwendet.

Jodcadmium, CdJ mit 30,6 Cd und 69,4 J. Bildet sich beim Uebergießen eines Gemenges von Jod und granulirtem Cadmium mit Wasser, wobei es gelöst wird und beim Verdampfen der filtrirten Lösung zurückbleibt; oder wenn man nach Vogel die wäßrigen Lösungen von 20 Th. Jodkalium und 15 Th. schwefelsaurem Cadmium zur Trockne eindampft, den weißen Rückstand in einem Kolben mit warmem absolutem Weingeist extrahirt und die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte weingeistige Jodcadmiumlösung in gelinder Wärme ver-

dunsten läßt. Es bleiben 15 Th. Jodcadmium in weißen perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln zurück, die 4,57 spec. Gew. besitzen, in gleich viel Wasser, auch in Weingeist löslich sind, beim Erhitzen leicht schmelzen und beim Erkalten zu einer perlglänzenden Masse erstarren. Wird wie Jodammonium zu gleichem Zweck in der Photographie gebraucht.

Jodeisen. Von den beiden Verbindungen des Eisens mit Jod hat bis jetzt nur das Eisenjodür, Fe J, dargestellt werden können; das Eisenjodid, $Fe_2 J_3$, kann wohl in einer Lösung von Eisenjodür und Jod als existirend angesehen, allein nicht daraus gewonnen werden, weil es sich schon beim Verdampfen dieser Lösung in Eisenjodür und Jod zersetzt.

Eisenjodür, Fe J, mit 18 Fe und 82 J. Jod und Eisenfeile verbinden sich schon beim Zusammenreiben, noch leichter beim Erhitzen mit einander. Am besten verfährt man zur Gewinnung eines reinen Eisenjodürs nach Wanklyn und Carius in folgender Weise: Eisenfeile wird im bedeckten Porzellantiegel rasch zum Glühen erhitzt, dabei aber gleich zur Verhütung einer Oxydation des Eisens durch den Sauerstoff der Luft wenig Jod zugesetzt; sobald die Glühhitze erreicht ist, werden größere Mengen desselben zugefügt, die geschmolzene Masse erhitzt, bis sich an den Tiegelwänden nur noch wenig Joddampf zeigt, und darauf gut bedeckt erkalten gelassen. Die glühende flüssige Masse, welche nicht Eisenjodür, sondern theilweise eine höhere Jodverbindung des Eisens zu sein scheint, entwickelt bei ihrer Abkühlung bis nahe unter Glühhitze plötzlich viel Joddampf, und nach dem Erkalten ist im Tiegel reines Eisenjodür als graue blättrige Masse enthalten.

Man gewinnt ferner Eisenjodür, wenn man in einem Kolben $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeile mit 9 Th. Wasser übergießt, nach und nach 4 Th. Jod hinzusetzt, dann die Mischung erwärmt, bis sie grünlich erscheint. Sie wird am besten zuerst mit dem ungelöst gebliebenen Eisen zusammen verdampft, damit dieses sich sogleich wieder mit dem Jod zu Eisenjodür verbinden kann, welches aus dem gelösten Eisenjodür durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft neben niederfallendem Eisenoxydul frei gemacht wird und die Bildung von gelöst bleibendem Eisenjodid aus unzersetzt gebliebenem Eisenjodür veranlassen würde; erst später wird sie filtrirt und rasch zur Krystallisation oder zur Trockne verdampft. Im ersteren Falle, jedoch nur schwierig, werden grüngraue Krystalle von Eisenjodürhydrat: F J . 4 (HO) gewonnen, im letzteren eine graue bis rothbraune Masse von mehr oder weniger Eisenjodid enthaltendem Eisenjodür.

Eisenjodür wird zur Gewinnung vieler anderer Jodpräparate und als Medicament verwendet. Früher wurde zuweilen das durch Erhitzen von Eisen mit Jod dargestellte Präparat als Ferrum jodatum dispensirt, jetzt meistens eine wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit stets frisch zu bereitende Eisenjodürlösung, oder Mischungen des Eisenjodürs mit Zucker, welcher seine Zersetzung an der Luft verzögert. Namentlich sind die letzteren viel ge- ...te, beliebte Medicamente geworden, und nach der ...poea Germaniae folgendermaßen darzustellen:

...m jodatum saccharatum. In einem Kolben werden $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenpulver mit 5 Th. Wasser und 4 Th. Jod erwärmt, bis eine grüne Eisenjodürlösung entstanden ist; sie wird filtrirt mit 20 Th. Milchzucker in einer Porzellanschale zusammengebracht und das Gemenge unter stetem Umrühren im Wasserbade zu trocknem Pulver verdampft. Gelblichweißes Pulver, das in 7 Th. Wasser fast klar löslich ist, 20 Proc. Eisenjodür enthält und in kleinen Gläsern vertheilt aufbewahrt werden soll.

Syrupus ferri jodati. Wie oben angegeben, wird aus $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenpulver, 30 Th. Wasser und 4 Th. Jod Eisenjodürlösung bereitet, in dieser 60 Th. Zucker aufgelöst und die Lösung bei gelinder Wärme auf 100 Th. eingedampft. Fast farbloser, langsam gelblich werdender Saft, der 5 Proc. Eisenjodür enthält und auch in kleinen Gläsern aufbewahrt werden soll.

Jodlithium, LiJ, mit 5,2 Li und 94,8 J. Wird beim Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Lithion, oder nach der von v. Liebig empfohlenen Methode (S. 433) aus Jodkalium mit kohlensaurem Lithion in Lösung erhalten, aus der sich bei langsamem Verdunsten Krystalle von Jodlithiumhydrat: LiJ . 6 (HO) ausscheiden. Wird neuerdings in der Photographie verwendet.

Andere wichtige Verbindungen von Jod mit Metallen, als

Jodkalium, s. Kalium und seine Salze,
Jodkupfer, s. Kupfer,
Jodmagnesium, s. Magnesia,
Jodnatrium, s. Natrium und seine Salze,
Jodquecksilber, s. Quecksilber,
Jodsilber, s. Silber,
Jodzink, s. Zink.

Erkennung und Bestimmung. Bei den außerordentlich kleinen Mengen, in denen sich das Jod in der Natur findet, ist besonders eine seiner Eigenschaften, sowie der Besitz scharfer und sicherer Reagentien auf dasselbe für seine Auffindung von großem Werth. Es giebt beim Erhitzen violetten Dampf, bildet mit Stärkmehl blaues Jodstärkmehl, mit Schwefelkohlenstoff eine violette Lösung. Das Auftreten jener Erscheinung, das Eintreffen dieser Reactionen mit den erwähnten Reagentien spricht sicher für die Anwesenheit des Jods. Doch nur freies Jod zeigt diese Reactionen; da es aber leicht aus seinen Verbindungen abzuscheiden ist, so sind obige Reagentien auch solche für Jod in seinen Verbindungen.

Erhitzt man ein Jodmetall in einem Glasröhrchen zusammen mit saurem chromsaurem Kali, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickelt sich violetter Joddampf; mischt man zu einer Lösung von Jodmetallen oder Jodwasserstoffsäure wenige Tropfen rauchender Salpetersäure oder besser wenig concentrirte Schwefelsäure, in welche Untersalpetersäure eingeleitet war, so wird durch die Untersalpetersäure der Reagentien das Jod aus seiner Verbindung frei gemacht, bleibt aber gelöst. Fügt man darauf zur Mischung dünnen Stärkmehlkleister, der durch langes Kochen von wenig Kartoffelstärke mit Wasser erhalten war, so erkennt man die Gegenwart von Jod

an der durch gebildetes Jodstärkmehl bedingten blauen Färbung der Mischung. Oder fügt man zur Mischung einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt um, so wird bei ruhigem Stehen der Mischung die violette Farbe des zu Boden sinkenden Schwefelkohlenstoffs auf das Vorhandensein selbst der kleinsten Menge Jod hinweisen.

In Lösungen der Jodmetalle und der Jodwasserstoffsäure läßt sich auch Jod frei machen: Durch Chlorwasser, dessen Ueberschuß jedoch sorgfältig zu vermeiden ist, damit sich das durch Chlor freigemachte Jod nicht wieder mit Chlor zu Chlorjod vereinigt; ferner nach Liebig durch jodsaures Kali und Schwefelsäure, wobei freiwerdende Jodsäure mit der aus den Jodverbindungen freiwerdenden Jodwasserstoffsäure Wasser und Jod bildet; nach Béchamp durch salpetrigsaures Bleioxyd und Schwefelsäure, wo freiwerdende salpetrige Säure das Jod frei macht; oder nach Hempel durch Eisenchlorid und Schwefelsäure, wobei freiwerdende Jodwasserstoffsäure mit dem Eisenchlorid Salzsäure, Eisenchlorür und Jod bildet. Auch lassen sich anstatt des Schwefelkohlenstoffs zum Lösen des frei gemachten Jods Chloroform und Benzol anwenden; sie werden durch die kleinsten Mengen Jod roth gefärbt.

Da sich aus Jodsäure, Ueberjodsäure und deren Salzen, auch aus Chlorjod leicht Jod frei machen läßt (s. oben), so ist es auch in diesen Verbindungen mit den angeführten Reagentien leicht nachzuweisen.

Um in Brunnen-, Quell- und Mineralwasser, überhaupt in nur Spuren von Jod enthaltenden Flüssigkeiten Jod nachzuweisen, muß man sie vor der Prüfung concentriren. Nach van Ankum wird solches Wasser mit kohlensaurem Kali schwach alkalisch gemacht zur Trockne verdampft, der Rückstand dreimal nach einander mit warmem Weingeist von 0,83 spec. Gew. extrahirt, der weingeistige Auszug mit einigen Tropfen Kalilauge gemischt wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand vorsichtig bis zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Stoffe erhitzt; darauf wird er mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wieder mit Weingeist extrahirt, der Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenigen Tropfen Wasser gelöst. Diese Lösung eignet sich zur Prüfung auf Jod.

Um in der Luft Jod zu entdecken, müssen etwa 1000 Liter derselben innerhalb 24 Stunden mittelst eines Aspirators durch drei hinter einander liegende Liebig'sche Kaliapparate, dann noch durch eine Woulff'sche Flasche gezogen werden, in denen sich Kalilauge von 1,16 spec. Gew. befindet; nach Beendigung der Operation wird sämmtliche Kalilauge aus den Apparaten genommen, zur Trockne verdampft und der Rückstand wie oben bei Prüfung des Brunnenwassers angegeben zur Nachweisung des etwa vorhandenen Jods weiter verarbeitet.

Inzwischen ist es zur Erkennung des Jods in seiner Verbindung mit Wasserstoff und Metallen nicht nöthig, dasselbe frei zu machen; denn man hat sichere Reagentien auf Jodwasserstoffsäure, welche sie auch in ihren Salzen durch charakteristische Reactionen erkennen lassen. So färben Jodmetalle beim Erhitzen mit kupferoxydhaltigem Phosphorsalz vor dem Löthrohr die innere Löthrohrflamme intensiv grün, und in ihren Lösungen fällen: Palladiumchlorür braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür; salpetersaures Silberoxyd gelbliches, flockiges, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniaklösung unlösliches Jodsilber; Quecksilberchlorid rothes, im überschüssigen Reagens und überschüssigen Jodmetall lösliches Quecksilberjodid; essigsaures Bleioxyd gelbes Jodblei; eine gemischte Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $2\frac{1}{2}$ Th. Eisenvitriol weißes Kupferjodür. — In Wasser unlösliche Jodmetalle werden mit einem Gemenge von etwa gleich viel trocknem kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, wobei sich unter Entwicklung von Kohlensäure Jodalkalien und Metall oder Metalloxyd bilden; beim Uebergießen der Schmelze mit Wasser bleiben letztere ungelöst, erstere aber lösen sich neben den nicht zersetzten kohlensauren Alkalien, und die filtrirte Lösung kann nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure mit den oben genannten Reagentien auf Jod geprüft werden.

Quantitative Bestimmungen des Jods werden gewichtsanalytisch, noch häufiger maßanalytisch ausgeführt. Man führt entweder das Jod in stets constant zusammengesetzte Verbindungen über und berechnet aus deren Gewichtsmenge die Menge des Jods; oder man läßt titrirte Lösungen gewisser Substanzen durch das frei zu machende Jod zersetzen und berechnet nach dem Verbrauch der titrirten Lösungen die Menge des vorhanden gewesenen Jods.

Gewöhnlich wird die Lösung einer gewogenen Menge der zu prüfenden Jodverbindung in Wasser oder verdünnter Salpetersäure mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd gemischt, das niederfallende Jodsilber abfiltrirt, auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, dann möglichst vom Filter abgerieben in einen gewogenen Porzellantiegel geschüttet, das Filter verbrannt, die Asche dazu gelegt und der Inhalt des Tiegels geschmolzen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des Jodsilbers, von dem 100 Th. = 54,04 Jod entsprechen. Man hat bei dieser Bestimmung zu berücksichtigen, daß wenn neben Jodverbindungen auch Chlorverbindungen in der auf Jod zu prüfenden Lösung enthalten sind, durch salpetersaures Silberoxyd neben Jodsilber auch Chlorsilber gefällt wird. Die Ausscheidung des letzteren wird aber verhindert, wenn die Lösung vor Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd mit wenig überschüssigem Ammoniak vermischt war; denn in diesem ist Chlorsilber löslich, Jodsilber unlöslich. In dem Falle, daß in einer neben Jod- auch Brom- und Chlorverbindungen enthaltenden Lösung Jod allein bestimmt werden soll, fällt man am besten nach Lassaigne daraus das Jod als Palladiumjodür mit Palladiumchlorür, das Brom- und Chlorverbindungen nicht fällt. Die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung der zu prüfenden gewogenen Substanz wird mit einem Ueberschuß von Palladiumchlorür gefällt, das niedergefallene Palladiumjodür durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, Filter mit Inhalt bei 80° getrocknet und gewogen: Sein Gewicht ÷ Gewicht des Filters = Gewicht des Palladiumjodürs, von dem 100 Th. = 70,5 Th. Jod entsprechen. Oder es wird das getrocknete Palladiumjodür in einem gewogenen

und Jodwasserstoffsäure enthält ($SNH_4O_3 + J + HO = SNH_4O_4 + HJ$), wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das ausgeschiedene Jodsilber mit salpetersäurehaltigem Wasser gekocht, um es von beigemengtem schwefelsaurem Silber zu befreien, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus der Menge des Jodsilbers berechnet sich die Menge des vorhanden gewesenen Jods.

Sowohl nach Bunsen's als nach Hesse's Methode wird jedoch der Gehalt eines käuflichen Jods an freiem Jod zu hoch gefunden, sobald es Jodchlorür enthält, denn nach beiden Methoden wird auch das Jod des Jodchlorürs neben dem frei vorkommenden Jod mit bestimmt. Jodchlorür zersetzt sich mit den Bestandtheilen des Wassers in freies Jod, gleichzeitig in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Jodsäure, von denen die letzteren gegenseitig auf einander einwirkend auch noch Jod geben, und außerdem giebt die gebildete Salzsäure nach Hesse's Verfahren zur Bildung von Chlorsilber Veranlassung, welches das Gewicht des Jodsilbers vermehrt. Wohl aber kann man im käuflichen Jod ziemlich genau nach Hesse's Methode freies Jod neben mit Chlor verbundenem bestimmen, wenn man sie in folgender Weise ausführt: Der in einer Lösung des Jods in schwefligsaurer Ammonlösung mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeschiedene Niederschlag wird mit concentrirter wäßriger Ammoniaklösung digerirt, in der sich vorhandenes Chlorsilber löst, Jodsilber ungelöst bleibt. Aus dem Gewicht des abzufiltrirenden mit Wasser gewaschenen und getrockneten Jodsilbers wird die gesammte Jodmenge berechnet; aus dem Gewicht des Chlorsilbers, das beim Mischen der Ammoniaklösung mit überschüssiger Salpetersäure niederfällt, gewaschen und getrocknet wird, wird der Chlorgehalt des Jods berechnet. Wenn man nun auf je 100 Th. des gefundenen Chlors 358 Th. Jod als zu Jodchlorür verbunden rechnet, und diese Jodmenge von der gesammten Jodmenge abzieht, so erhält man das Gewicht des freien Jods. — Auch läßt sich aus dem Gewicht des niedergefallenen Jod- und Chlorsilbers Jod und Chlor nach folgenden Formeln berechnen, worin A die angewendete Jodmenge, x das darin enthaltene Jod, y das darin enthaltene Chlor und B das gefundene Jod-Chlorsilber ist:

$$x + y = A$$

und

$$\frac{Ag + J}{J}\, x + \frac{Ag + Cl}{Cl}\, y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = \frac{108 + 127}{127} = 1{,}851$$

und ferner

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = \frac{108 + 35{,}5}{35{,}5} = 4{,}045,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1{,}851\ A}{2{,}194}.$$

Eine Verunreinigung des Jods mit Cyanjod ist zuweilen beobachtet; es läßt sich leicht an dem scharfen, die Augen stark reizenden Geruch seines Dampfes bei sehr gelindem Erhitzen eines damit verunreinigten Jods in einem Glasröhrchen erkennen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wird eine gewogene Quantität des Jods mit wenig Weingeist befeuchtet mit einer gewogenen Menge Quecksilber innig verrieben, das Gemisch von Quecksilberjodür und Quecksilber bei 100° ausgetrocknet und gewogen. Zieht man das Gewicht von dem des angewendeten Jods und Quecksilbers ab, so giebt die Differenz den Wassergehalt.

Verfälschungen des Jods mit Graphit, Schwefelantimon, Kohlenpulver kommen nur selten vor; sie würden beim Erhitzen des Jods im Glasröhrchen unsublimirt zurückbleiben, sich beim Uebergießen des Jods mit Weingeist oder einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht lösen.

Anwendung. In der Medicin findet Jod Verwendung in zehnprocentiger weingeistiger Lösung als Jodtinctur, Tinctura jodi; sie darf nicht zu lange aufbewahrt werden, da das Jod allmälig den Weingeist unter Bildung von Jodwasserstoffsäure zersetzt, und demnach kein Jodsilber beim Mischen mit salpetersaurem Silberoxyd ausscheiden, nachdem daraus durch Schütteln mit blanken Kupferspänen das Jod entfernt war. Außerdem dient es zur Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate, z. B. des Jodkaliums, Quecksilberjodürs, Eisenjodürs, wird bei sehr vielen chemischen Operationen zur Darstellung höchst wichtiger chemischer Verbindungen verwendet. Die größte Menge des jährlich producirten Jods wird aber zu photographischen Zwecken, zur Bereitung von Präparaten verbraucht, die in der Photographie und Daguerrotypie sehr geschätzt, zum Theil bisher unersetzbar sind. Beschränkte Anwendung hat es vor einiger Zeit auch zur Herstellung gewisser Farben aus Theer gefunden (Bd. II. S. 751), und in neuerer Zeit ist es von Jonas benutzt, um Abdrücke von Kupferstichen oder irgend welchen Gegenständen zu machen, welche Erhabenheiten auf ihrer Oberfläche haben, z. B. von Blättern u. dgl.; werden diese Joddämpfen ausgesetzt und hierauf auf Papier abgedruckt, welches mit dreiprocentiger weingeistiger Guajakharzlösung imprägnirt worden ist, so erscheinen die Abdrücke in blauer Färbung mit scharf ausgeprägten Conturen.

H. Schwanert.

Kalium.

Atomgewicht 39,13; Symbol K oder Ka.

Kalium. — Geschichtliches. Von den Kaliverbindungen war am frühesten das kohlensaure Kali als Bestandtheil der Holzasche bekannt. Die Israeliten kannten bereits deren auflösende und deshalb reinigende Eigenschaften. Von den Griechen bespricht zuerst Aristoteles die Darstellung der rohen Potasche aus Asche und die gleiche Bereitungsweise findet sich bei römischen Schriftstellern. Die Araber besaßen die Kenntniß, durch Verkohlung von Weinstein Alkali zu gewinnen, und von ihnen rührt auch der Name Alkali her. Nach Einigen bedeutet derselbe ein Product der Verbrennung, nach Anderen bezeichnet er eine zur Potaschenbereitung vorzüglich angewendete Pflanze.

Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde indeß das Kali noch mit Natron verwechselt und erst Duhamel im Jahre 1736 und Marggraf im Jahre 1758 wiesen die Verschiedenheit beider nach und man nannte das kohlensaure Natron mineralisches und das kohlensaure Kali vegetabiles Laugensalz, während letztere Bezeichnung früher für beide diente. Klapproth brauchte zuerst die Namen Kali und Natron in ihrer jetzigen Bedeutung.

Lavoisier sprach die Vermuthung aus, das Kali, das Natron, der Kalk, der Baryt, der Strontian seien Verbindungen von ebenso viel verschiedenen Metallen mit Sauerstoff; Sir Humphry Davy war es, der die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigte, da es ihm im October des Jahres 1807 gelang, die Affinität dieser Metalle zu überwinden und sie mit allen Eigenschaften der Metalle darzustellen. Er bediente sich dazu eines starken elektrischen Stroms und brachte das zu zersetzende Kalihydrat in eine mit dem negativen Pol verbundene Platinschale, während der positive Pol das Kali berührte. Aus Cyankalium läßt sich nach Linnemann das Kalium am leichtesten elektrolytisch ausscheiden. Nachdem so die Möglichkeit der Metallreduction bewiesen war, wurden bald Methoden erfunden, die dasselbe leichter erreichen ließen. Gay-Lussac und Thénard lehrten das Kalihydrat durch weißglühendes Eisen, Curandeau weißglühendes Kali durch Kohle, Brunner und Wöhler das kohlensaure Kali durch Kohle zersetzen. In neuester Zeit führten Donny und Mareska wesentliche Verbesserungen in der Kaliumbereitung ein.

Vorkommen. Während das Kalium wegen seiner leichten Oxydirbarkeit als solches in der Natur nicht vorkommt, so finden sich dessen Salze darin sehr verbreitet, und zwar:

a) im Mineralreich in Verbindung mit Chlor (Carnallit, Sylvin, Kremersit), Schwefelsäure (Alaunstein, Kalialaun, Polyhalit, Glaserit, Miesenit, Löwigit, Jarosit ꝛc.), Salpetersäure (Kalisalpeter), namentlich aber mit Kieselsäure in einer großen Anzahl Gebirgsarten constituirender Mineralien (Feldspath, Glimmer, Leucit ꝛc.), in vulcanischen Sublimationsproducten, im Meerwasser und Steinsalz als Chlorkalium.

b) In den Pflanzensäften mit Pflanzensäuren verbunden und dann in deren Asche als kohlen-, schwefel- und salzsaures Salz, indem durch Verwitterung kalihaltiger Gebirgsarten Ackererde entsteht, aus welcher das Kali in die Pflanzen gelangt. Diese vermitteln seinen Uebergang

c) in den thierischen Körper, worin sich dasselbe hauptsächlich mit Phosphorsäure in Verbindung befindet.

Eigenschaften. Das reine Kalium ist vollkommen silberweiß, an der Luft läuft es aber augenblicklich an, wird zuerst bläulich, bleifarben und bedeckt sich nach einiger Zeit mit einer grauen Schicht. Auf frischen Schnittflächen zeigt dasselbe in Folge einer Oxydation vorübergehendes Leuchten (Phosphorescenz) mit röthlicher Farbe. Krystallisirt nach Lang quadratisch. Um seine Farbe zu zeigen und es metallglänzend zu erhalten, bringt man einige Kügelchen in ein Proberohr, übergießt sie darin mit Steinöl und zieht das obere Ende des Rohrs so weit aus, daß es sich leicht zuschmelzen läßt. Das Rohr wird nun bis zum Sieden des Oels erhitzt und sobald die Dämpfe ausströmen, rasch mit dem Löthrohr zugeschmolzen. In dem völlig von Luft befreiten Glase hält sich das Kalium beliebig lange, ohne seinen schönen Glanz zu verlieren. Beim Gefrierpunkt des Wassers ist das Kalium hart und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur aber so weich wie Wachs, so daß es sich leicht zu feinem Draht pressen läßt. Zu diesem Zweck legt man ein Kaliumkügelchen in eine kleine cylindrische Büchse, die an einem Ende zu einem Haarröhrchen verengt ist, setzt ein genau schließendes Piston auf und treibt dieses, nachdem man den Apparat in Steinöl getaucht hat, durch Drehung einer Schraube, welche auf das andere Ende des Pistons geschnitten ist und in einen Schraubengang in einem mit dem Büchschen verbundenen Riegel eingreift, langsam vorwärts, wobei das Kalium in einem der Oeffnung entsprechenden Draht herausgedrückt wird *). Schmilzt nach Bunsen bei 62,5°, ohne allmälig aus dem breiigen in den flüssigen Zustand überzugehen, und zeigt beim Erstarren Neigung zu krystallisiren; in schwacher Rothgluth in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt, entstehen schön grüne Dämpfe, welche an der Luft mit violetter Flamme verbrennen.

Das Kalium ist das leichteste aller Metalle, es hat 0,86507 spec. Gew., ist daher bedeutend leichter als Wasser, so daß es auf diesem schwimmt. Während Kali in Weißglühhitze durch Kohle zerlegt wird, so scheint es bei gewissen nicht zu hohen Temperaturen die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben (Cäsium und Rubidium sind noch stärker elektropositiv, als Kalium, und das elektropositivste der bekannten Elemente ist nach Bunsen und Kirchhoff Cäsium). Es zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser, wobei

*) Siehe Hiller's Chemie 1863, S. 349.

Porzellantiegel geglüht, wobei alles Jod entweicht und im Tiegel Palladium bleibt. Sein Gewicht ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des Palladiums, von dem 100 Th. = 239 Jod entsprechen.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Jods sind mehrere Verfahren angegeben. Eins der ältesten ist von Penny; es gründet sich darauf, daß Jodmetalle mit saurem chromsaurem Kali und Salzsäure freies Jod, Chlorkalium, Chromchlorid und Wasser geben:

$$\underbrace{3\,(KJ)}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{Cr_2KO_7}_{\text{Saures chromſ. Kali.}} + \underbrace{7\,(HCl)}_{\text{Salzsäure.}} =$$

$$\underbrace{J_3}_{\text{Jod.}} + \underbrace{4\,(KCl)}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{Cr_2Cl_3}_{\text{Chromchlorid.}} + \underbrace{7\,(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Wird zu einer abgemessenen, mit überschüssiger Salzsäure gemischten titrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali so lange aus einer Bürette die verdünnte Lösung eines Jodmetalls gesetzt, bis in der Mischung kein saures chromsaures Kali mehr enthalten ist (bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung eine mit Schwefelcyankalium versetzte Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul nicht mehr roth färbt), so läßt sich die Menge des vorhandenen Jods danach berechnen: 0,392 Grm. saures chromsaures Kali entsprechen 1 Grm. Jod.

Mohr's Methode der Jodbestimmung beruht darauf, daß arsenige Säure durch Jod bei Gegenwart von Wasser in Arsensäure umgewandelt wird (S. 426); 99 Th. arsenige Säure werden durch 254 Th. Jod in angegebener Weise umgewandelt. Es werden zunächst 4,95 Grm. arsenige Säure unter Zusatz von 10 bis 12 Grm. reiner Soda in Wasser gelöst, die Lösung wenn nöthig noch mit Salzsäure neutralisirt und auf 1 Liter verdünnt; dann wird zu einem gemessenen Volum dieser mit etwas Stärkmehlkleister vermischten Lösung aus einer Bürette die zu prüfende, das Jod bereits im freien Zustande enthaltende Lösung so lange gesetzt, bis alle arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt ist, bei weiterem Zusatz das Jod sich mit dem Stärkmehl zu Jodstärkmehl vereinigt und in Folge dessen sich die Mischung plötzlich blau färbt. 1 C.-C. der Arsenlösung entspricht 0,0127 Grm. Jod.

Bunsen's Methode beruht darauf, daß beim Zusammentreffen von Jod mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure, welche nicht über 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie Säure enthält, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure entstehen (S. 426), die bei dieser Verdünnung der Lösung sich nicht, wie in concentrirteren Lösungen, wieder in Jod, schweflige Säure und Wasser umsetzen (S. 427); 32 Th. schweflige Säure werden durch 127 Th. Jod in angegebener Weise umgewandelt. Zur Ausführung einer Jodbestimmung nach Bunsen's Methode wird gebraucht:

a) eine Jodlösung von bekanntem Gehalt: 5 Grm. reines einige Zeit hindurch unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure ausgetrocknetes, sogenanntes Pariser Jod in großen glänzenden Krystallen werden in der nöthigen Menge Jodkaliumlösung gelöst, die Lösung mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt. 1 C.-C. Jodlösung enthält 0,005 Grm. freies Jod.

b) eine Lösung von schwefliger Säure: 70 bis 80 C.-C. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure werden mit 10 Liter Wasser gemischt.

Außerdem wird Stärkmehlkleister gebraucht, der durch Kochen von 1 Th. Stärkmehl mit 100 Th. Wasser zu erhalten ist.

Um den Titer der schwefligen Säurelösung festzustellen, mißt man 100 C.-C. davon ab, versetzt sie mit etwas Kleister und tropft dazu aus einer Quetschhahnbürette so lange von der Jodlösung hinzu, bis die Mischung eine bleibende blaue Farbe angenommen hat. Es ist dann alle schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt; das schon überschüssig zugesetzte Jod hat aus dem Stärkmehl blaues Jodstärkmehl gebildet. Sind dazu beispielsweise 23,5 C.-C. Jodlösung verbraucht, so entsprechen diese 100 C.-C. schwefliger Säurelösung. Man wiederholt denselben Versuch nochmals, fügt gleich zu 100 C.-C. schwefliger Säurelösung auf einmal etwa 22 C.-C. Jodlösung, dann Kleister und nun vorsichtig zu der noch farblosen Mischung die zu ihrer blauen Färbung gerade nöthige Menge Jodlösung. Aus der Gesammtmenge der verbrauchten Jodlösung erfährt man genau das Verhältniß zwischen ihr und der schwefligen Säurelösung.

Um mit diesen Lösungen Jod bestimmen zu können, muß es im freien Zustande in Lösung sein und gänzlich müssen solche Substanzen fehlen, die wie z. B. Chlor, Salpetersäure u. a. oxydirend auf schweflige Säure wirken. Im käuflichen Jod wird der Jodgehalt bestimmt, wenn man eine gewogene Menge desselben in einer 10-procentigen Lösung von Jodkalium löst (die kein jodsaures Kali enthalten und demnach auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich nicht bräunen darf), die Lösung mit einer gemessenen Menge schwefliger Säurelösung vermischt, bis sie vollkommen farblos ist, darauf etwas Kleister und so viel titrirte Jodlösung zusetzt, bis die überschüssige schweflige Säure wieder zersetzt ist und in Folge dessen sich die Mischung bläuet. Berechnung: 100 C.-C. schwefliger Säurelösung = 23,5 C.-C. Jodlösung = 0,1175 Grm. Jod. Zur Lösung von 0,631 Grm. käuflichem Jod waren 600 C.-C. schweflige Säurelösung gesetzt; es mußten darauf zu der mit Kleister versetzten Mischung 20 C.-C. Jodlösung bis zur entstehenden Bläuung gesetzt werden, welche 85,1 C.-C. schwefliger Säurelösung entsprechen; diese müssen von 600 C.-C. abgezogen werden; es bleiben 514,9 C.-C. schwefliger Säurelösung, welche 0,605 Grm. Jod entsprechen. Demnach waren in 0,631 käuflichem Jod 0,605 Grm. oder 95,88 Proc. reines Jod enthalten.

So läßt sich auch der Jodgehalt in Jodmetallen bestimmen: Man destillirt ihre Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure (S. 421), oder mit Eisenchlorid, das, durch Lösen von Eisenoxyd in Salzsäure erhalten, weder Chlor noch Salpetersäure enthält (S. 422), leitet die übergehenden Joddämpfe sogleich in Jodkaliumlösung und titrirt diese in oben angegebener Weise.

Schwarz hat empfohlen, anstatt der sehr leicht durch Oxydation sich zersetzenden und ihren Titer verändernden Lösung von schwefliger Säure eine haltbarere Lösung von unterschwefligsaurem Natron anzuwenden, das sich

mit Jod in tetrathionsaures Natron und Jodnatrium umsetzt:

$$\underbrace{2(S_2NaO_3.5(HO))}_{\text{Unterschwefligs. Natron.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}} = \underbrace{S_4NaO_6}_{\text{Tetrathions. Natron.}} + \underbrace{NaJ}_{\text{Jodnatrium.}} + \underbrace{10(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Man löst nach vorstehender Gleichung 24,8 Grm. reines krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in Wasser und verdünnt die Lösung zu 1 Liter, ferner 12,7 Grm. reines Jod mit etwa 18 Grm. Jodkalium zu 1 Liter. 1 C.-C. der ersten Lösung = 0,0127 Grm. Jod, die genau in 1 C.-C. der Jodlösung enthalten sind; mithin zersetzen sich gleiche Maße dieser Lösungen vollständig und entsprechen einander gegenseitig. Man verwendet bei einer Bestimmung von freiem Jod die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wie die schweflige Säurelösung nach Bunsen's Verfahren im Ueberschuß, titrirt mit der Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister den Ueberschuß des unterschwefligsauren Natrons zurück und berechnet nun leicht nach der verbrauchten Menge Lösung von unterschwefligsaurem Natron die vorhanden gewesene Menge Jod.

Eine von Rogers empfohlene maßanalytische Jodbestimmung in Jodmetalllösungen giebt genaue Resultate; sie beruht darauf, daß Schwefelsäure in verdünnten Jodmetalllösungen Jodwasserstoffsäure frei macht und daß diese sich mit Jodsäure unter Freiwerden des beiderseitigen Jods und Bildung von Wasser zersetzen nach der Gleichung:

$$5(HJ) + JO_5 = J_6 + 5(HO).$$

Man bringt 50 C.-C. der zu prüfenden etwa einprocentigen Jodmetalllösung mit 25 C.-C. zweiprocentiger Schwefelsäure, dann mit 25 C.-C. einprocentiger Jodsäurelösung zusammen, schüttelt sie darauf einige Male mit kleinen Portionen Chloroform, bis sich dieses nicht mehr färbt, und bestimmt in dem alles Jod enthaltenden Chloroform den Jodgehalt nach Zusatz von etwas Wasser mittelst titrirter schwefliger Säure. Aus obiger Gleichung ergiebt sich, daß $^5/_6$ des gefundenen Jods den vorhanden gewesenen Jodmetallen angehörten.

Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom. Die große Aehnlichkeit, welche alle drei Halogene im Verhalten gegen eine Reihe von Reagentien zeigen, macht ihre Bestimmung neben einander umständlich und schwierig, besonders wenn das eine Element gegen das andere in sehr kleinen Mengen auftritt.

Um Jod und Chlor in ihren Verbindungen neben einander zu bestimmen, mischt man ihre Lösung mit salpetersaurem Palladiumoxydul und bestimmt aus der Menge des niedergefallenen Palladiumjodürs die Jodmenge (S. 438). Nachdem aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Palladium als Schwefelpalladium gefällt, der Ueberschuß von Schwefelwasserstoff aber durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd entfernt ist, wird die filtrirte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, und aus der Menge von niedergefallenem, abfiltrirtem, gewaschenem und getrocknetem Chlorsilber die Menge des Chlors berechnet. — Oder: Man fällt einen Theil der jod- und chlorhaltigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, wägt das niedergefallene, gewaschene und getrocknete Gemenge von Chlor- und Jodsilber. Aus einem anderen Theil der jod- und chlorhaltigen Lösung macht man durch Erhitzen mit Eisenchlorid (S. 422) das Jod frei, leitet seinen Dampf in Jodkaliumlösung, titrirt es in dieser Lösung mit unterschwefligsaurem Natron und berechnet nach der gefundenen Jodmenge die des damit zu bildenden Jodsilbers (100 Th. Jod = 185 Th. Jodsilber). Das berechnete Jodsilber vom vorhin erhaltenen Chlor- und Jodsilber abgezogen, giebt die Menge des Chlorsilbers, woraus die Chlormenge zu berechnen ist.

Bei der Werthbestimmung des Kelps ist meistens das Jod neben größeren Mengen Chlor zu bestimmen. Nach Wallace und Lamont wird Kelplauge mit Salpetersäure fast neutralisirt zur Trockne verdampft, der Rückstand in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen, dann mit Wasser übergossen und zu der filtrirten Lösung salpetersaures Silberoxyd gesetzt, bis der Niederschlag von Jod- und Chlorsilber weiß erscheint. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit concentrirter wäßriger Ammoniaklösung digerirt, wodurch das Chlorsilber gelöst wird, Jodsilber fast ganz zurückbleibt. Letzteres wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gewogen, seinem Gewicht die Menge zugerechnet, welche erfahrungsmäßig in die Ammoniaklösung übergegangen ist und auf 1 Th. wäßrige Ammoniaklösung von 0,89 spec. Gewicht $^1/_{2493}$ Th. beträgt, und dann aus der Menge des Jodsilbers die des Jods berechnet.

Um Jod und Brom in ihren Verbindungen neben einander zu bestimmen, wird ihre Lösung mit salpetersäurefreier Untersalpetersäure (erhalten durch stärkeres Glühen von bereits schwach geglühtem salpetersaurem Bleioxyd) vermischt, welche nur Jod, aber kein Brom frei macht; das freie Jod wird dann der Mischung durch wiederholtes Schütteln mit immer neuen Mengen Schwefelkohlenstoff entzogen, und während man im jodhaltigen, in einem Glase mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff mit unterschwefligsaurem Natron das Jod titrirt, fällt man aus der wäßrigen bromhaltigen Lösung das Brom mit salpetersaurem Silberoxyd als Bromsilber, dessen Menge die des Broms ergiebt. In gleicher Weise kann man auch verfahren, um

Jod, Brom und Chlor in ihren Verbindungen neben einander zu bestimmen; nur gewinnt man dann natürlich nach Entfernung und Bestimmung des Jods Brom- und Chlorsilber zusammen und hat diese wie Bd. I. S. 1126 angegeben ist zu trennen. Es ist bei dieser Bestimmung die Anwendung von reiner Untersalpetersäure zum Freimachen des Jods der von rauchender Salpetersäure, und der Anwendung von Schwefelkohlenstoff zum Lösen des freigemachten Jods der von Benzol vorzuziehen.

Prüfung des Jods. Die sicherste Auskunft über die Reinheit eines käuflichen Jods wird eine Bestimmung seines Jodgehalts geben. Neuerdings ist dafür eine leicht ausführbare Methode von Hesse angegeben worden: Man löst das Jod in einer Lösung von schwefligsaurem Ammon, welche durch Sättigen einer vierprocentigen wäßrigen Ammoniaklösung mit schwefliger Säure erhalten ist; die Lösung, welche schwefelsaures Ammon

es sich so stark erhitzt, daß der frei werdende Wasserstoff sich entzündet; es schwimmt dabei mit zischendem Geräusch auf dem Wasser; nachdem es vollständig oxydirt ist, bleibt eine rothglühende Kugel von Kali zurück, die nach wenigen Augenblicken mit einer kleinen Explosion zerplatzt und in Stücken umhergeschleudert wird. Dies hat seinen Grund darin, daß die Kugel (Umkehrung des Leidenfrost'schen Versuches) erst bei einem gewissen Grad der Abkühlung mit Wasser benetzt und unter Bildung von Kalihydrat unter bedeutender Erhitzung und Dampfbildung zerspringt. Längere Zeit unter Steinöl aufbewahrtes Kalium giebt auf Wasser geworfen sofort eine Explosion. Wegen der großen Affinität zum Sauerstoff kann man das Kalium nur in Flüssigkeiten aufbewahren, die selbst keinen Sauerstoff enthalten. Dazu bedient man sich gewöhnlich des Steinöls, dieses kann aber durch die im Handel unter den Namen: Steinkohlentheeröl, Benzin, Hydrocarbür, Photogen u. s. w. vorkommenden Flüssigkeiten ersetzt werden. Das Kalium entzieht nicht allein dem Wasser seinen Sauerstoff, sondern auch vielen anderen schwer zersetzbaren Körpern (Stickoxydul und Oxydgas, Kohlensäure und Kohlenoxydgas bei Rothglühhitze); man benutzt es daher zur Abscheidung mancher Metalle und Metalloide, die man früher nicht im isolirten Zustande kannte (Bor, Silicium, seltenere Metalle), doch zieht man dazu meist das Natrium wegen seiner größeren Billigkeit vor. R. Wagner empfiehlt, eine Legirung beider Metalle zu verwenden, weil deren Schmelzpunkt weit niedriger ist, als der eines jeden, auch der Siedpunkt und die zur Reduction erforderliche Temperatur der Legirung niedriger sein wird, als der eines jeden der Bestandtheile. Durch Erhitzen eines Gemenges von Potasche, Soda, Kreide und Kohlenpulver nach Deville's Methode zur Bereitung des Aluminiums würde eine solche Legirung zu erhalten sein (Wagner's Jahresber. 1857, S. 4). Auch entsteht dieselbe durch Erhitzen von Kalihydrat mit Natrium und Kautschin zum Kochen oder von trocknem essigsaurem Kali mit Natrium. In Chlorgas und Bromdampf entzündet sich das Kalium und verbrennt mit leuchtender Flamme, ferner in Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas, Fluorkieselgas &c.

Darstellung. 1) Von so großer Wichtigkeit Davy's Entdeckung auch war, so hat seine Methode der Darstellung des Kaliums doch jetzt nur noch geschichtliches Interesse. Mit Hülfe einer mächtigen Batterie von 100 bis 200 Plattenpaaren konnte das Kali zersetzt werden. Die sich dabei abscheidenden kleinen Metallkügelchen mußten sofort vor dem oxydirenden Einfluß der Luft geschützt werden, indem man sie in eine Flüssigkeit brachte, welche frei von Sauerstoff ist, nämlich Steinöl. Mit großem Kostenaufwand und vieler Mühe konnte man so nur geringe Mengen des Metalls erhalten.

2) Leichter ausführbar war die bald darauf entdeckte Methode von Gay-Lussac und Thénard. Diese zersetzten das Kalihydrat bei Weißglühhitze durch metallisches Eisen, wobei der Sauerstoff vom Eisen gebunden, das Kalium und der Wasserstoff frei wurden; das Kalium erstarrte beim Erkalten, der Wasserstoff entwich. Sie bedienten sich dazu eines Flintenlaufs, der mit einer an beiden Enden offenen Thonröhre umgeben war, um seine Verbrennung zu vermeiden; inwendig war er mit Eisendraht gefüllt und an einem Ende stumpfwinklig gebogen. So vorgerichtet wurde das Rohr in schräger Richtung so in einen Ofen gelegt, daß der mittlere Theil der Wirkung des Feuers ausgesetzt wurde, während die beiden Enden außerhalb des Ofens befindlich waren, wobei das gebogene Ende fast vertical gegen die Erde gerichtet wurde. Sobald der mittlere Theil zum heftigsten Glühen erhitzt war, schob man in das obere Ende des Rohrs ein Stück Kalihydrat und verschloß die Oeffnung sofort luftdicht. Das Kali schmolz durch die Wärme, floß in dem Rohr herab, kam zum Theil als Dampf mit dem weißglühenden Draht in Berührung und wurde zersetzt, wobei das Kalium zuerst dampfförmig entwich, sich in dem kälteren Theile des Rohrs condensirte und in Tropfen in die an dem gebogenen Ende angebrachte Vorlage destillirte.

Auch diese Methode ließ nur die Darstellung sehr kleiner Mengen des interessanten Metalls zu. Die höchste mit einem Flintenlauf und unter Aufwendung einer unverhältnißmäßigen Menge Brennstoff zu erlangende Ausbeute betrug 25 Grm.

3) Größere Mengen Kalium darzustellen, war erst möglich, als Brunner die Zersetzbarkeit des kohlensauren Kalis durch Kohle nachgewiesen hatte. 1 Aeq. kohlensaures Kali zersetzt sich dabei mit 2 Aeq. Kohle und bildet 1 Aeq. Kalium und 3 Aeq. Kohlenoxydgas nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{KO.CO_2}_{\text{Kohlensaures Kali.}} + \underbrace{2C}_{\text{Kohle.}} = \underbrace{K}_{\text{Kalium.}} + \underbrace{3CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Man bedient sich zur Darstellung des Kaliums nach dieser Methode eines höchst innigen Gemisches von kohlensaurem Kali und Kohle, wie man es nur durch eine chemische Zersetzung erhalten kann. Würde man einfach kohlensaures Kali mit Kohle mengen, so würde das Salz bei der hohen Temperatur schmelzen, aus dem Kohlenpulver aussintern, sich am Boden des Gefäßes sammeln und sich so der Zersetzung durch die Kohle entziehen, da diese als specifisch leichter auf der geschmolzenen Masse schwimmt und daher nicht genugsam damit in Berührung bleibt. Ein so inniges Gemenge, wie man es zu diesem Zweck bedarf, erhält man durch Erhitzen von Weinstein oder saurem weinsaurem Kali, wodurch die Weinsäure zersetzt wird in entweichende flüchtige Producte und kohlensaures Kali, welches, mit feinvertheilter Kohle gemengt, zurückbleibt. Jedes kleinste Theilchen des Kalisalzes ist dabei mit einer Schicht Kohle umgeben, die beim späteren Erhitzen gewissermaßen wie ein Schwamm wirkt und das flüssig werdende Kalisalz nicht ausfließen läßt. Dieses Gemenge wird in einer eisernen Retorte stark erhitzt, wobei das Kalium in Dampfform in eine Vorlage tritt und condensirt wird. Das rohe Metall muß dann zur Abscheidung von beigemengten Unreinigkeiten noch einer Destillation unterworfen werden.

Es sind demnach bei diesem Verfahren drei verschiedene Operationen auszuführen, die Bereitung der Weinsteinkohle, die Reduction und die Reinigung des Kaliums.

a) Das Glühen des Weinsteins erfordert

wenig Aufmerksamkeit, man nimmt gewöhnlich rohen rothen Weinstein, füllt damit einen geräumigen Tiegel bis zum Rande und befestigt den Deckel desselben durch Verstreichen mit Thon, wobei man an einer Stelle eine Fuge frei läßt, um den Dämpfen einen Ausweg zu gestatten. Nach dem Trocknen des Lutums setzt man den Tiegel in einen Windofen, giebt zuerst schwaches Feuer, um die Zersetzung allmälig einzuleiten, und verstärkt die Hitze nach und nach bis zur Rothgluth. Durch die Zersetzung der Weinsäure entstehen brennbare Gase, welche aus der freigelassenen Oeffnung strömen und mit leuchtender Flamme verbrennen. Hierin hat man ein sicheres Zeichen über den Verlauf des Processes. So lange noch eine Flamme am Tiegelrande bemerklich ist, ist man sicher, daß die Zersetzung noch nicht beendet ist; man läßt den Tiegel deshalb so lange im Feuer, bis er durch und durch glüht und keine Gase mehr entweichen. Man kann nun das Feuer entweder abbrennen lassen oder den Tiegel zum Erkalten herausnehmen. Sobald die Hitze hinreichend abgenommen hat, entleert man den Tiegelinhalt, zerstößt die Masse im Mörser zu gröblichem Pulver und füllt sie am besten gleich noch warm in die Retorte, oder verwahrt sie zu späterem Gebrauch in einem gut verschließbaren Gefäß. Manche mischen der Weinsteinkohle noch Holzkohlenpulver zu, um die Masse lockerer und poröser zu machen; nach neueren Erfahrungen ist dies aber durchaus nicht zweckmäßig, die Zersetzung geht im Gegentheil am besten und leichtesten vor sich, wenn gerade die zur Reduction erforderliche Menge Kohle zugegen ist. Man erreicht dieses dadurch, daß man verschiedene Sorten Weinstein mischt. Je mehr der Weinstein durch Farbstoffe, Hefe u. dgl. verunreinigt ist, um so mehr Kohle wird der Rückstand enthalten; je reiner der Weinstein, um so kohleärmer ist die schwarze Masse. Der chemisch reine Weinstein enthält nach dem Verkohlen nicht die zur Zersetzung des kohlensauren Kalis erforderliche Menge Kohle, der rohe Weinstein liefert einen Ueberschuß an Kohle.

Ehe man eine größere Menge Weinstein verkohlt, sollte man daher einen Versuch im Kleinen machen und die Kohle analysiren. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß der Weinstein stets eine größere oder geringere Menge weinsauren Kalk enthält, welcher sich beim Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt. Der kohlensaure Kalk bildet beim späteren starken Erhitzen in Berührung mit der Kohle Aetzkalk und Kohlenoxyd. 1 Aeq. kohlensaurer Kalk erfordert dabei ebenfalls 1 Aeq. Kohle. Die schwarze Masse muß daher auf 1 Aeq. kohlensaures Kali 2 Aeq. und auf 1 Aeq. kohlensauren Kalk 1 Aeq. Kohle enthalten.

Donny und Mareska*), die auf die Wichtigkeit des richtigen Kohlegehalts zuerst aufmerksam machten, lieferten folgende Analysen.

30 Grm. Weinstein, dessen Rückstand sich leicht und vortheilhaft auf Kalium verarbeiten ließ, gab 10,3 Grm. Kohle. Diese enthielt in 100 Th.:

Kohlensaures Kali	76,213
Kohle	14,034
Kohlensauren Kalk	9,753
	100,000

Das kohlensaure Kali und der kohlensaure Kalk erfordern nach der Rechnung 14,4 Th. Das Verhältniß ist demnach sehr nahezu der Theorie entsprechend.

Ein roher Weinstein, der sehr schwierig zu verarbeiten war, gab einen Rückstand von folgender Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	57,50
Kohle	28,05
Kohlensaurer Kalk	14,45
	100,00

Zur Zersetzung sind 11,72 Th. Kohle erforderlich, die Mischung enthielt demnach 16,3 Th. Kohle zu viel.

15 Grm. Weinstein, der ebenfalls schwierig zu verarbeiten war, gab 4,68 Grm. Kohle, welche enthielt:

Kohle	23,458
Kohlensaures Kali	64,720
Kohlensauren Kalk	11,822
	100,000

Nach der Berechnung sind 12,654 Th. Kohle erforderlich, die Mischung enthält somit 10,805 Th. Kohle zu viel.

35 Grm. gereinigter Weinstein gaben 11,6 Kohle mit:

Kohle	7,5
Kohlensaurem Kali	85,0
Kohlensaurem Kalk	7,5
	100,0

Die Theorie verlangt zur Reduction 15,656 Th., es waren demnach 8,156 Th. Kohle zu wenig vorhanden.

Eine Mischung von gleichen Theilen rohem und gereinigtem Weinstein ließ sich gut verarbeiten. 30 Grm. derselben gaben 9,67 Grm. Kohle, welche enthielt:

Kohle	13,547
Kohlensaures Kali	77,043
Kohlensauren Kalk	9,410
	100,000

Zur Zersetzung sind 14,5 Th. Kohle erforderlich, die Mischung enthielt danach also nur 1 Th. Kohle zu wenig.

Eine andere Mischung von weißem und rothem Weinstein ließ sich ebenfalls gut verarbeiten, 20 Grm. derselben gaben 6,42 Grm. Kohle von folgender Zusammensetzung:

Kohle	15,577
Kohlensaures Kali	73,831
Kohlensaurer Kalk	10,592
	100,000

Die Theorie verlangt 14,048 Th. Kohle, es war demnach ein Ueberschuß von 1,529 Th. Kohle zugegen.

Kühnemann*) empfiehlt, dem verkohlten Wein-

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chem. 56, 283.

*) Chem. Centralbl. 1864, S. 491.

stein kohlensauren Kalk in solchem Verhältniß zuzusetzen, daß auf 100 Th. kohlensaures Kali 20 Th. Kohle und 13,5 bis 14 Th. kohlensaurer Kalk kommen, wo dann aber das Ausbringen auch nicht über 12 Proc. des angewendeten Kalis steigt.

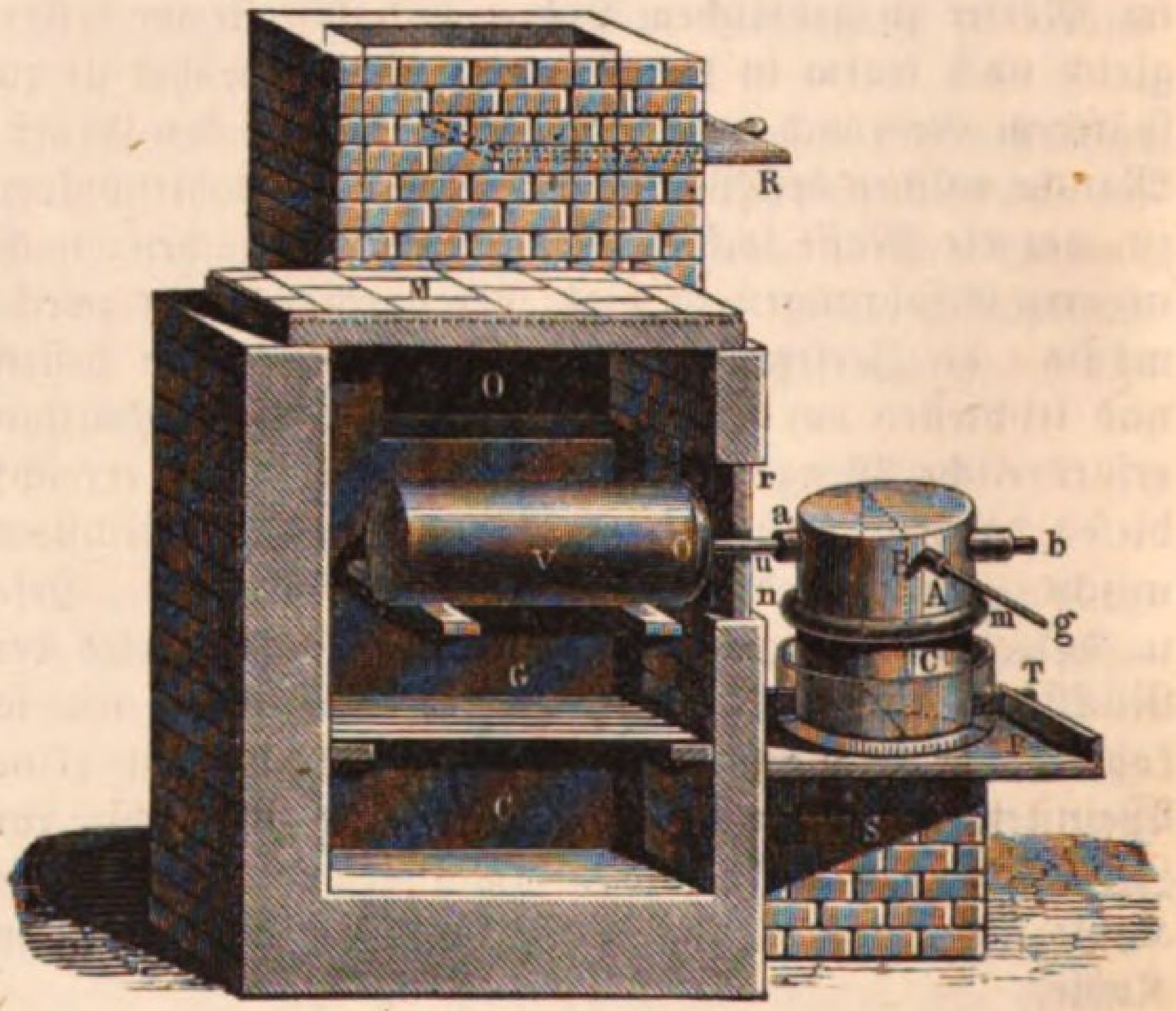
Die Kohle wird, wie oben erwähnt, grob gepulvert, Donny und Mareska ziehen jedoch vor, sie in haselnußgroßen Stücken anzuwenden; dieselben empfehlen auch, die Verkohlung in einem eisernen Tiegel vorzunehmen und diesen so rasch als irgend möglich durch Umwicklung mit nassen Tüchern u. s. w. abzukühlen, weil durch den raschen Temperaturwechsel die Bildung von Cyankalium vermieden werden soll. Das Cyankalium entsteht durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle — deren Stickstoffgehalt von den dem Weinstein beigemengten Hefetheilchen und sonstigen Unreinigkeiten herrührt — auf das kohlensaure Kali; seine Gegenwart ist lästig, weil es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt und leicht zu Verstopfungen des Reductionsapparats Veranlassung giebt.

b) Die Reduction geschieht in einer eisernen Retorte, die man sich aus einer der schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das spanische Quecksilber in den Handel gebracht wird, herstellt, indem man das Schraubengewinde der oberen Oeffnung ausfeilt und in dieselbe ein 5 Zoll langes eisernes Rohr einschmirgelt. Die Retorte wird mit der Weinsteinkohle, von der sie $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Pfd. aufnehmen kann, gefüllt und horizontal in einen stark ziehenden Ofen gelegt. Um das Verbrennen des Eisens zu vermeiden, wodurch die Operation zu einem zu frühzeitigen Ende geführt werden würde, umgiebt man die Retorte mit einer Hülle, welche den Zutritt der Luft verhindert. Man bedient sich dazu meistens eines Beschlages von Chamotte und Thon oder von feuerfestem Thon und Sand, welchen man in Form eines nicht zu dicken Breies entweder unmittelbar auf die Retorte bringt oder womit man sie überstreicht, nachdem man sie mit Eisendraht umsponnen hat; letzteres giebt dem Beschlage mehr Halt und verhindert das Zerreißen beim Trocknen und das Abfallen beim Erhitzen. Sollten sich nach dem Trocknen undichte Stellen in der Thonschicht zeigen, so bessert man diese mit plastischem Thon aus, den man so in die Fugen drückt, daß keine Luft darin bleibt. Nach Donny und Mareska ist dieser Beschlag ganz überflüssig, nach ihnen beschützt man die Retorte durch einen glasartigen Ueberzug, der während der Operation selbst angebracht wird. Dieses geschieht, indem man auf die Retorte, sobald sie schwache Rothgluth erreicht hat, eine geringe Menge fein gepulverten entwässerten Borax — Boraxglas — streut, welcher rasch schmilzt und sich gleichförmig auf der ganzen Oberfläche des Eisens ausbreitet; die Borsäure löst dabei das an den Wänden haftende Eisenoxyd und verbindet sich damit zu einer glasartigen Masse, die vollkommen undurchdringlich für die Luft ist.

Zum Erhitzen der Retorte dient ein Windofen, dessen Construction ziemlich unwesentlich ist, vorausgesetzt, daß man darin durch Kohks und Holzkohlen eine die Weißgluth erreichende Temperatur hervorbringen kann. Im Göttinger Laboratorium liegt der Ofen in der massiven Wand des Gebäudes, es ist gewissermaßen ein vom Keller bis über das Dach sich erhebender Schornstein, in welchem in der Höhe des Arbeitsraumes vier bewegliche massive eiserne Rosten liegen; oberhalb derselben erweitert sich der Ofen nach den beiden Seiten, quer durch denselben gehende schmiedeeiserne Stäbe sind die Träger der Retorte, über welcher der Ofen sich zur Weite des gewöhnlichen Schornsteins verengt. Die Brennstoffe werden durch eine an der der Retortenmündung entgegengesetzten Seite angebrachte Oeffnung eingeschüttet. Der starke Zug wird durch einen Schieber im Schornstein regulirt. Die Rosten können mit einer Zange leicht aus dem Ofen herausgezogen werden, so daß das ganze Feuer, sobald eine Unterbrechung der Arbeit nothwendig wird, in den im Keller befindlichen Aschenfall hinabstürzt.

Eine andere Construction des Ofens ist in Fig. 946 dargestellt. Es ist ein viereckiger gemauerter Raum O, der unten von der einen Seite ein Zugloch C

Fig. 946.

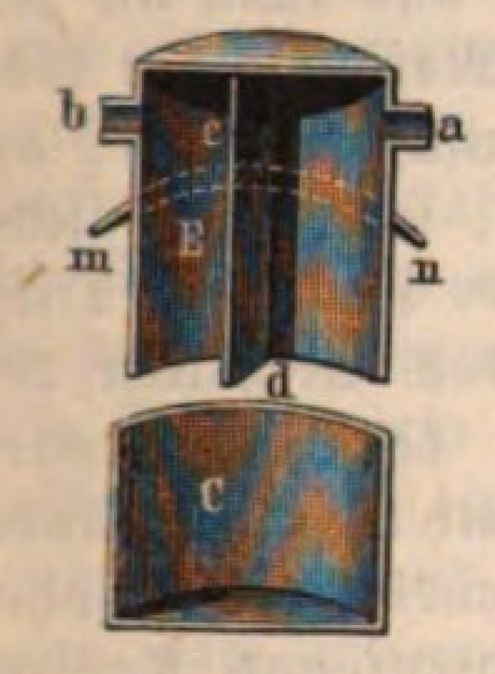


hat und oben mit einem wenigstens 10 Fuß hohen Schornstein in Verbindung steht. Die obere Platte M besteht aus Steinen, die von einem eisernen Rahmen zusammengehalten werden und sich mit diesem abheben lassen, um den Ofen mit Kohlen zu füllen. Die Rosten G sind ebenfalls beweglich und lassen nach ihrer Fortnahme die Brennstoffe in das Zugloch fallen, aus dem sie mit einer Schaufel entfernt werden. Die Retorte V liegt, wie die Figur es zeigt, auf zwei eisernen Querstäben. Sie wird durch eine in der Vorderwand des Ofens angebrachte Oeffnung eingeschoben. Die letztere wird während der Operation durch eine dünne thönerne oder eiserne Platte, die in der Mitte ein Loch zur Aufnahme des eisernen Rohrs u hat, verschlossen. R Register.

Die Vorlage, in der das Kalium gesammelt wird, ist in Fig. 947 im Durchschnitt dargestellt. Sie ist ein cylindrischer, oder besser länglich viereckiger kupferner Behälter, der aus zwei Stücken EC besteht. Der obere Theil E ist oben geschlossen, dagegen unten offen und läßt sich in den unteren Theil C, der oben offen, unten geschlossen ist, einschieben. In der Mitte von E ist ein

abwärts geneigter Ring von Blech *mn* angelöthet, der ziemlich weit über den Rand von *C* ragt, damit kein Wasser, welches zur Abkühlung der Vorlage auf dieselbe gegossen wird, in den unteren Theil dringen kann. Oben sind drei Röhrenansätze angebracht, *a*, *b*, der dritte *A* ist in Fig. 946 sichtlich. *a* dient zur Verbindung mit dem eisernen Rohr, *b* bleibt durch einen Kork verschlossen und ist dazu bestimmt, um einen Eisenstab durchschieben zu können, mit dem das eiserne Rohr im Falle einer Verstopfung zu öffnen ist; in das dritte Rohr wird ein langes weites Glasrohr *g* eingesetzt, durch welches das Kohlenoxydgas und andere Dämpfe entweichen. *E* ist endlich durch ein Kupferblech der Länge nach in zwei Abtheilungen getheilt; dieses hat den Zweck, damit im Falle einer Explosion die glühende Masse nicht direct aus dem Rohr *b* geschleudert, sondern wenigstens zum Theil im Apparate aufgefangen werde; in derselben Höhe und in einer Linie mit *b* und *a* ist diese Platte mit einem Loch durchbohrt, welches gerade hinreichend groß ist, um den Eisenstab durchzulassen. *mn* Vorsprung.

Fig. 947.



Die mit der Weinsteinkohle gefüllte Retorte wird im Ofen allmälig erhitzt, man steigert dabei die Temperatur nur langsam bis zum Rothglühen, um Feuchtigkeit, die das kohlensaure Kali absorbirt hat, und Spuren von in der Retorte zurückgebliebenem Quecksilber zu verflüchtigen. Bei nicht zu raschem Anheizen leidet der Beschlag der Retorte auch weniger, als wenn er einer plötzlichen Hitze ausgesetzt würde. Nach und nach steigert man die Temperatur bis zur Hellrothgluth, wobei aus dem Rohr ein sich von selbst entzündendes Gas entweicht und man im Innern grünliche Dämpfe bemerkt; ein in das Rohr gebrachter kalter eiserner Stab wird sich dann mit Kaliumkügelchen bedecken. Erst dann fügt man die Vorlage an, die man vorher bis zur Hälfte mit Steinöl, Steinkohlentheeröl oder dergleichen gefüllt hat. Bei gleichbleibender Hitze geht die Zersetzung gleichmäßig von Statten, man hört die Kaliumtropfen mit schwach zischendem Geräusch in das Oel fallen und sieht aus dem Glasrohr einen schwarzen stark riechenden Dampf entweichen. Dabei hat man dafür zu sorgen, daß der Ofen stets mit glühenden Kohlen gefüllt sei, denn wenn der Raum unter der Retorte frei wird, so würde die Luft ihres Sauerstoffs nicht hinreichend beraubt sein und so die Zerstörung der Retorte und ihrer Unterlagen bewirken; sinken die glühenden Kohlen aber zu weit herab, so würden beim Nachheizen die kalten Kohlen mit der Retorte in Berührung kommen und sie so weit abkühlen, daß die Reduction unterbrochen würde. Die Temperatur muß stets so hoch sein, daß das eiserne Rohr selbst an dem außerhalb des Ofens befindlichen Theil deutlich glüht.

Das Gelingen der ganzen Operation beruht darauf, daß das Kalium wo möglich plötzlich vom Weißglühen bis zur Temperatur der äußeren Luft abgekühlt wird, weil es sonst auf das Kohlenoxydgas wirkt und unter Abscheidung von Kohle zum Theil wieder zu Kali, zum Theil zu sehr gefährlich explodirenden Substanzen — Krokonsubstanz — verwandelt wird. Dieses ganz zu vermeiden, ist nicht möglich, man verringert den Verlust aber sehr, indem man das eiserne Rohr so kurz wie irgend möglich macht, damit das Kalium darin nicht die zwischen den beiden Temperaturextremen liegenden Wärmegrade allmälig durchlaufen kann.

So lange bei hinreichend hoher Temperatur der Retorte die Gasentwicklung ununterbrochen vor sich geht, weiß man, daß die Zersetzung ihren richtigen Verlauf nimmt. Sobald man aber bemerkt, daß sie schwächer wird, führt man den eisernen Stab, der vorn ähnlich wie ein Korkzieher gewunden ist, in das Verbindungsrohr und sucht mit diesem die durch eine Verstopfung unterbrochene Communication wiederherzustellen. Gewöhnlich gelingt dieses leicht, manchmal ist aber die Spannung der Gase in der Retorte schon so bedeutend geworden, daß die im Rohr befindliche Masse mit heftigem Knall herausgeschleudert wird. Man schützt daher die Hände mit dicken ledernen Handschuhen und stellt sich nie gerade vor die Retorte, sondern stets zur Seite, damit man im Falle einer Explosion nicht von dem brennenden Kalium getroffen werde. Sollte es dagegen nach einigen Versuchen nicht gelingen, den Ansatz aus dem Rohre fortzuschaffen, so muß man die Arbeit schleunigst unterbrechen, indem man die Roststäbe so rasch wie möglich fortzieht, wodurch das Feuer entfernt wird, und durch Oeffnen aller Thüren und Register kalte Luft einströmen lassen, damit die eiserne Retorte nicht durch die zu starke Spannung der Dämpfe zertrümmert werde.

Bei glücklichem Verlauf der Arbeit ist ungefähr eine Stunde nach dem Beginn der Reduction die Zersetzung beendet, was man daran erkennt, daß die Dämpfe bei völlig freier Communication zwischen Retorte und Vorlage aufhören zu entweichen. Man entfernt dann das Wasser und Eis, mit dem man die Vorlage abgekühlt hat, umwickelt sie mit einem Tuch, zieht sie von dem eisernen Rohr ab und verschließt die Oeffnungen sofort mit gut passenden Körken.

Nach längstens einer Stunde öffnet man die Vorlage, nachdem man sie äußerlich sorgfältig abgetrocknet hat. Man findet dann in beiden Theilen an den Wänden haftend eine schwarze kohlige Masse, die noch Kaliumkügelchen enthält, während die größte Menge des Kaliums in dem Oele befindlich ist. Diese schwarze Masse muß nun sofort mit Steinöl befeuchtet, mit einem Meißel vorsichtig abgelöst und rasch in Steinöl gebracht werden. Sollte das Oel sich dabei entzünden, so braucht man das Gefäß nur mit einem Brett zu bedecken, wodurch die Flamme verlöscht. In dem eisernen Rohr ist gewöhnlich auch noch etwas Kalium nebst der schwarzen Masse enthalten; um dieses zu gewinnen, zieht man das Rohr, so lange es noch heiß ist, aus der Retorte und legt es ebenfalls in Steinöl; man kann dann das Metall leicht daraus entfernen.

Die erwähnte schwarze Masse*) veranlaßt nicht nur einen Verlust an Metall, sondern erlangt alsbald

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 357; Bd. 118, S. 177. 187; Bd. 124, S. 20; Kühnemann im Chem. Centralbl. 1864, S. 491.

stark explosive Eigenschaften und führt dadurch leicht Unglück herbei. Dieselbe besteht neben Kali und Kohle (durch Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas entstanden) und innig beigemengtem Kalium aus Kohlenoxydkalium, KCO. Bringt man dieselbe an die Luft, so röthet sie sich und wird entweder sogleich explosiv oder doch sehr bald, desgleichen auch, wenn sie längere Zeit unter Steinöl aufbewahrt worden und gerieben wird. Um Explosion zu verhüten, muß man die mit jener Substanz behafteten Gefäße sofort nach der Kaliumdestillation mit viel Wasser übergießen, wo eine rothe, dann gelb werdende Lösung unter Bildung rhodizonsaurer und krokonsaurer Kalisalze entsteht. Hatte die Luft auf die schwarze Masse (Rhodizon- oder Krokonsubstanz) eingewirkt, so findet beim Uebergießen mit Wasser ebenfalls Explosion Statt. Dadurch, daß rohes Kalium von dieser Masse etwas eingeschlossen enthält, wird dasselbe mit der Zeit ebenfalls explosiv, weshalb seine Reinigung sofort nach der Destillation vorzunehmen und der Rückstand davon durch Einbringen in viel Wasser zu zersetzen ist.

c) Das Reinigen geschieht am zweckmäßigsten durch eine Destillation in einer ähnlichen Retorte, in welche man ein im stumpfen Winkel gebogenes eisernes Rohr eingesetzt hat. Um die Retorte von anhängendem Quecksilber zu befreien, erhitzt man sie zum Glühen und leitet dabei einen Strom getrocknetes Wasserstoffgas hinein.

Das rohe Kalium mit der ganzen Menge der schwarzen Substanz spült man mit Steinöl in die Retorte, verbindet sie mit dem Rohr, legt sie etwas aufwärts gerichtet in einen Windofen und umgiebt sie mit glühenden Kohlen. Zuerst verdampft das Steinöl, welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Das Kalium fängt bei schwacher Rothgluth an zu destilliren, man sammelt es am besten in einem eisernen Mörser, den man mit einem Blech bedeckt, welches einen Ausschnitt hat, durch welchen das eiserne Rohr gerade passiren kann. In dem Mörser befindet sich etwas Steinöl, um das Kalium zu bedecken und es vor der Oxydation durch die Luft zu bewahren. Die Destillation geht ohne die geringste Gefahr von Statten, das Kalium verflüchtigt sich bei schwacher Rothgluth und condensirt sich in dem eisernen Rohre. Eine Verstopfung ist hier nicht zu befürchten, da das Metall schon bei 55° schmilzt; das Rohr wird, wenn man es nicht zu lang gemacht hat, stets diese Temperatur übersteigen, so daß das geschmolzene Metall in Tropfen in die Vorlage fließt.

Nach beendigter Destillation nimmt man den Apparat auseinander und wirft die Retorte und das Rohr, sobald sie ziemlich abgekühlt sind, in ein geräumiges Gefäß mit Wasser. Zögert man hiermit zu lange, so kann bei der geringsten Berührung oder beim Hinzutritt von Feuchtigkeit eine furchtbare Explosion entstehen. Es findet aber durchaus keine Gefahr Statt, wenn man nicht zu viel Zeit vergehen läßt. Es bildet sich dann eine dunkelrothe Lösung, die krokonsaures und rhodizonsaures Kali enthält.

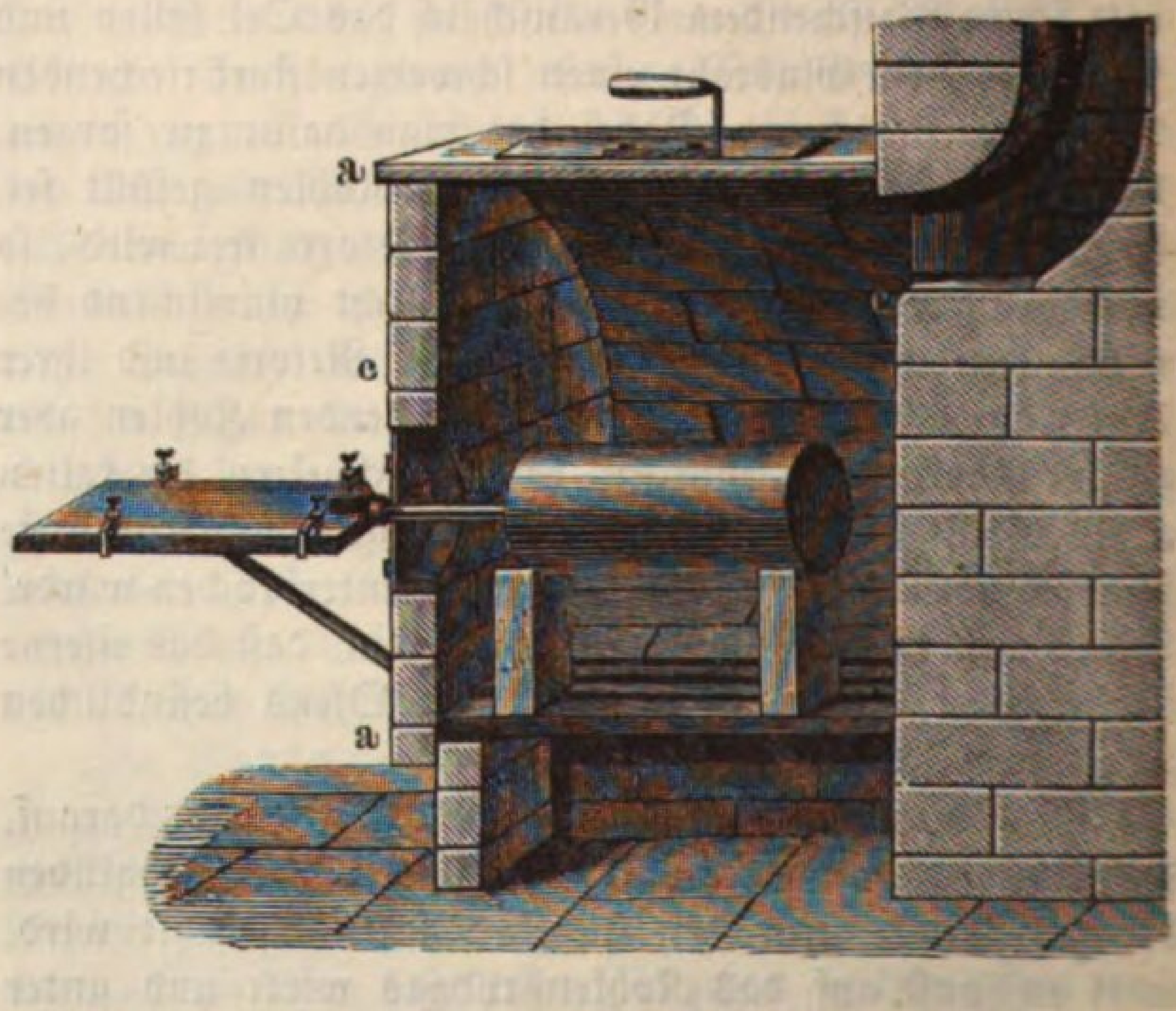
Außer durch Destillation kann man das Kalium auch reinigen, indem man es in ein leinenes Tuch einbindet, unter Steinöl auf 65 bis 70° erwärmt und dann das geschmolzene Metall durch Drücken mit einer hölzernen Zange auspreßt. Man verliert dabei aber die ganze Masse des in der schwarzen Substanz enthaltenen Kaliums und kann diese nicht immer vollständig entfernen, weshalb man gewöhnlich der Destillation den Vorzug giebt.

Die Ausbeute an Kalium aus einer gegebenen Menge Weinstein ist sehr verschieden und kann nie mit Sicherheit angegeben werden. Im Maximum hat man aus 6 Pfd. Weinstein 9 1/4 Unze Kalium erhalten, gewöhnlich gewinnt man weit weniger, manchmal findet man nur die schwarze Substanz in der Vorlage. Diese Unsicherheit des Erfolgs ist durch das Verhalten des Kaliums gegen das Kohlenoxydgas bei verschiedenen Temperaturen bedingt. Bei Weißgluth können Kaliumdampf und Kohlenoxydgas neben einander bestehen, ohne auf einander zu wirken. Kaliumdampf und Kohlenoxydgas verändern sich bei mittlerer Temperatur aber sofort unter Bildung von Kali und Abscheidung von Kohle, wobei zugleich die Krokonsubstanz entsteht. Endlich festes und flüssiges Kalium absorbirt bei höherer Temperatur Kohlenoxydgas. Die einzige Möglichkeit, das Kalium zu erhalten, besteht demnach darin, daß man den Dampf fast plötzlich bis unter den Erstarrungspunkt abkühlt. Dieses ist aber bei der gewöhnlichen Einrichtung des Apparats kaum möglich, in dem Verbindungsrohr kühlen sich die Dämpfe allmälig ab, ohne daß die Gesammtmenge des Metalls sich jedoch verdichtet, ein großer Theil davon gelangt in die Vorlage und ist hier, da es sich allmälig in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas verdichtet, gänzlich verloren.

4) Diese Thatsachen wurden zuerst von Donny und Mareska richtig erkannt, sie beseitigten die daraus hervorgehenden Schwierigkeiten dadurch, daß sie eine Vorlage construirten, die im Verhältniß zu ihrem Inhalt eine sehr große Oberfläche hat, so daß die hineintretenden Dämpfe sich nicht verbreiten können, sondern plötzlich abgekühlt werden.

Ihr Apparat ist in Fig. 948 dargestellt. Die

Fig. 948.



Retorte ist die auf die gewöhnliche Weise vorgerichtete Quecksilberflasche, die in einem nach den Seiten ausge-

wölbten Ofen liegt. Der Durchmesser des Ofens in der Höhe der Retorte beträgt 0,38 Meter, die Tiefe von c nach c ist diesem Durchmesser gleich, die Höhe vom Rost bis zum Deckel — aa — ist 0,50 Meter. In der Vorderwand ist eine runde Oeffnung von 0,14 Meter Weite ausgespart, welche während der Operation durch eine eiserne Platte, durch die der Hals der Retorte geht, verschlossen wird. Das Brennmaterial wird durch den Deckel eingebracht. Der Rost besteht aus fünf eisernen Stäben von 25 M. M. Dicke, die unter sich 22 M. M. entfernt liegen; sie sind beweglich, um sie nach beendigter Operation herausziehen zu können. Die Retorte ruht auf zwei Steinen, die oben so ausgeschnitten sind, daß sie sich der Rundung genau anschließen; sie wird mit keinem Beschlage umgeben, sondern man entfernt die Kohlen für einen Augenblick, sobald die Retorte zur Rothgluth gekommen ist, und streut gepulvertes Boraxglas auf, wodurch das Eisen mit einer für die Luft undurchdringlichen Schicht überzogen wird. Die Retorte liegt so weit im Ofen, daß auch das (0,11 M. lange) eiserne Rohr fast ganz mit Feuer umgeben ist, es ragt nur ungefähr 2 M. M. weit

Fig. 949.



über die eiserne Platte hervor, um dort an die Vorlage gefügt zu werden.

Die **Vorlage** — in Fig. 949 größer und in ihren einzelnen Theilen gezeichnet — ist eine lange flache Büchse, die an beiden Enden offen ist und von denen das eine in einen runden Hals ausgeht, der zur Aufnahme des eisernen Rohrs dient. Sie ist 0,3 M. lang, 0,12 M. breit und 6 M. M. hoch im lichten Maß. Sie besteht aus zwei Stücken, das obere, ein flacher Deckel, schließt ziemlich dicht auf das untere, sie werden beide durch Schraubenklammern zusammengehalten und können daher leicht von einander getrennt werden, um das Kalium herauszunehmen.

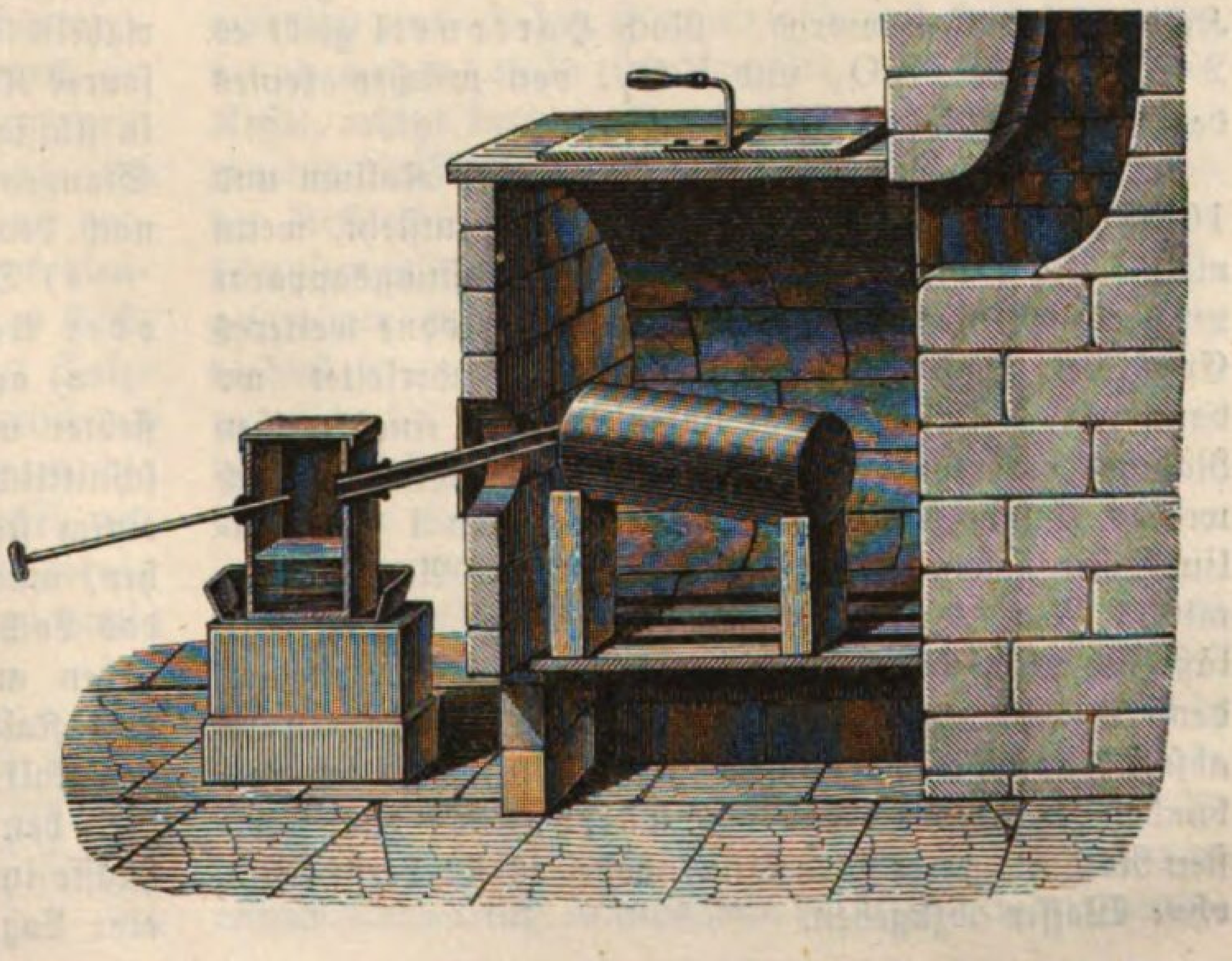
Die **Ausführung der Operation** ist ziemlich dieselbe wie bei dem alten Apparat. Die Retorte wird angeheizt, bis nach ungefähr 2 Stunden Gase entweichen, die sich unter Ausstoßung eines weißen Rauchs entzünden. Man legt dann die Vorlage an, befestigt sie mit einer Schraube auf dem in das Mauerwerk eingelassenen eisernen Halter und kühlt sie durch Auflegen befeuchteter Tücher fortwährend ab. Sobald die Tücher sich erwärmen, taucht man sie in kaltes Wasser und preßt sie stark aus, damit kein Wasser ausfließen und in die Vorlage gelangen kann. Eine Verstopfung ist bei diesem Apparat durchaus nicht zu befürchten, da sich kein Kalium im Rohr verdichten kann. Sollte sich in der Vorlage so viel davon ansammeln, daß die Gase keinen Ausweg finden, so sucht man die Kaliummasse entweder mit einem Stabe zu durchbohren oder man wechselt die Vorlage. Selbst wenn die Büchse verstopft sein sollte, so braucht man doch keine Explosion zu fürchten, da die Gase nie eine hohe Spannung erlangen, sondern sich sofort zwischen dem Deckel und dem Kasten Bahn brechen.

Die nicht condensirbaren Gase entzünden sich, sobald sie aus dem freien Ende der Vorlage treten. Die Flamme deutet dann den Verlauf der Operation an, sollte sie schwächer werden, so erkennt man daran, daß entweder das Feuer zu schwach oder die Vorlage verstopft oder endlich die Reduction vollendet ist. Man wird sich leicht von der Ursache überzeugen können. Bei regelmäßigem Verlauf der Arbeit ist sämmtliches Kalium eine halbe Stunde nach dem Beginn der Destillation in die Vorlage getrieben. Die Vorlage wird dann abgenommen, sorgfältig mit Tüchern abgetrocknet und sofort in einen passenden Kasten von Eisenblech gebracht, der so weit mit Steinöl gefüllt ist, daß die Vorlage ganz davon bedeckt wird. Sollte das Oel sich dabei entzünden, so legt man rasch den Deckel auf, um die Flamme zu verlöschen.

Die Retorte faßt 800 bis 900 Grm. Weinsteinkohle, davon erhält man durchschnittlich 200 bis 250 Grm. Kalium; die Ausbeute betrug bei den Versuchen von **Donny** und **Mareska** nie weniger als 150 Grm.

Zur Reinigung des rohen Metalls bedienen sich **Donny** und **Mareska** des in Fig. 950 dargestellten Apparats. In eine Quecksilberflasche wird ein eisernes Rohr von 0,27 Meter Länge so eingeschliffen, daß beide einen stumpfen Winkel bilden. Zur Entfernung von etwa noch anhängendem Quecksilber wird die

Fig. 950.



Retorte, während ein Strom von trocknem Wasserstoffgas hineingeleitet wird, zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man sie mit dem rohen Kalium, von dem sie 500 bis 600 Grm. faßt, legt sie in den Ofen und giebt anfangs schwaches Feuer, um das anhängende Steinöl verdampfen zu lassen. Sobald kein Oel mehr übergeht, fügt man die Vorlage, einen viereckigen kupfernen Kasten, der oben mit einem Deckel verschlossen und bis zu $^1/_3$ seiner Höhe mit Steinöl gefüllt ist, an und giebt stärkeres Feuer, bis die Retorte schwach glüht. Während der Zeit erwärmt man das eiserne Rohr mit einer Spirituslampe, um die zuerst übergehenden Kaliummassen, die sonst in dem kalten Rohr erstarren würden, zu schmelzen. Während der Destillation erhitzt sich das Rohr von selbst hinreichend, der obere Theil desselben wird sogar rothglühend. Sollte die Temperatur zu weit herabsinken, so kann durch Condensation des Metalls eine Verstopfung des Rohrs eintreten, diese wird durch den eisernen Stab, welcher durch eine Stopfbüchse am anderen Ende der Vorlage geht, leicht zu beseitigen sein. Hört aber das obere Ende des Rohrs auf zu glühen, ohne daß der untere Theil verstopft ist, so erkennt man daran, daß die Destillation beendet und daß alles Kalium in die Vorlage übergegangen ist. Man läßt dann erkalten, nimmt den Apparat auseinander und wirft die Retorte und das eiserne Rohr in kaltes Wasser, um die darin befindliche, leicht explodirend werdende schwarze Masse zu zerstören.

Verbindungen des Kaliums. Das Kalium geht mit allen nicht metallischen Körpern Verbindungen ein, sein Oxyd bildet mit allen Säuren Salze. Bei der großen Zahl dieser Verbindungen müssen wir uns hier darauf beschränken, nur die zu beschreiben, welche Verwendung in der Medicin, in den Künsten und Gewerben finden.

Kaliumoxyd. Das Kalium verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff und bildet ein Oxyd KO, ein Superoxyd KO_3 und endlich ein Suboxyd; das letztere zeigt aber keine constante Zusammensetzung und ist wahrscheinlich ein Gemenge von Kalium und Kaliumoxyd. Nach Harcourtl giebt es 2 Superoxyde, KO_4 und KO_2, von welchen keines dem Thenard'schen, KO_3, entspricht.

Das Kaliumoxyd, KO mit 83,03 Kalium und 16,97 Sauerstoff, auch Kali genannt, entsteht, wenn man Kalium in einer mit einem Verdunstungsapparat verbundenen Retorte erhitzt und hierauf ohne weiteres Erwärmen trockne kohlensäurefreie Luft überleitet, wo dann das Metall wie Zink unter Bildung eines weißen Rauches verbrennt, der sich zu einem leichten graulich weißen Pulver verdichtet; oder wenn man 1 Aeq. Kalium mit genau 1 Aeq. Wasser oder 1 Aeq. Kalium mit 1 Aeq. Kalihydrat zusammenbringt. Das Kali läßt sich nicht unmittelbar aus seinen Salzen darstellen, denn es verbindet sich, sobald man die Säuren daraus abscheidet, sofort mit Wasser und hält dieses so fest verbunden zurück, daß man das Kalihydrat zum stärksten Rothglühen erhitzen kann, wobei es sich verflüchtigt, ohne Wasser abzugeben.

Kalihydrat, Kali causticum, Lapis causticus, KO.HO oder KHO_2 mit 83,97 Kali und 16,03 Wasser.

Darstellung. Man stellt dasselbe am einfachsten durch Erhitzen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Kalkhydrat dar. Die Zersetzung beruht darauf, daß das Kalkhydrat in Wasser löslich, während der kohlensaure Kalk unlöslich ist; kommt daher eine Lösung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kali in Berührung, so tauschen sich die Bestandtheile gegenseitig aus, es bildet sich Kalihydrat, während unlöslicher kohlensaurer Kalk niederfällt:

$$\underbrace{CaO.HO}_{\text{Kalkhydrat}} + \underbrace{KO.CO_2}_{\text{Kohlensaures Kali}} = \underbrace{KO.HO}_{\text{Aetzkali}} + \underbrace{CaO.CO_2}_{\text{Kohlensaurer Kalk}}$$

Da das Kalkhydrat aber sehr schwierig in Wasser löslich ist, so erfordert die Zersetzung stets längere Zeit. Die ganze Menge des zur Bindung der Kohlensäure erforderlichen Kalkhydrats muß offenbar erst in Lösung gehen, ehe es in kohlensauren Kalk verwandelt wird. Könnte das feste Kalkhydrat unmittelbar die Kohlensäure aufnehmen, so würde die Zersetzung eine augenblickliche sein, sobald man die hinreichende Menge des Kalks in die Flüssigkeit brächte. Da man aber beide immer längere Zeit zusammen erhitzen muß, ehe die Flüssigkeit von Kohlensäure befreit ist, so muß man wohl annehmen, daß die Umlegung der beiderseitigen Bestandtheile nur in Lösung geschehen kann und auf der verschiedenen Löslichkeit der neu entstehenden Verbindungen beruht. Man kann die Zersetzung durchaus nicht durch eine stärkere Verwandtschaft des Kalks zur Kohlensäure erklären, denn wenn man Kalkhydrat in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali bringt, so können beide unverändert neben einander bestehen, weil das Kalkhydrat in einer concentrirten Salzlösung unlöslich ist; ja sogar eine concentrirte Lösung von Kalihydrat kann dem kohlensauren Kalk einen Theil seiner Kohlensäure entziehen. Nach diesen Erklärungen sind die Bereitung des Kalihydrats und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln leicht verständlich.

Die bei der Darstellung des Aetzkalis vorkommenden Modificationen haben ihren Ursprung theils in der variabeln Reinheit der Rohmaterialien (reines kohlensaures Kali, Potasche oder Holzasche), theils, ob dasselbe in flüssigem (Aetzkalilauge) oder in festem Zustande (in Stangen, Stücken oder Pulver) erhalten werden soll, je nach dem Zwecke der Verwendung.

1) Darstellung von gewöhnlicher Kali- oder Aetzlauge (Lixivium causticum), und zwar:

a) aus Holzasche. Man stellt am besten aus gesiebter und angefeuchteter Buchenholzasche mit durchschnittlich 12 Proc. kohlensaurem Kali (S. 175) auf einem steinernen Fußboden einen kegelförmigen Haufen her, macht in dessen Spitze eine Vertiefung, thut in das Loch 8 bis 10 Proc. gebrannten Kalk, besprengt denselben mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser zur Bildung von Kalkhydrat und bedeckt ihn mit Asche. Hat sich der Kalk in staubiges Hydrat verwandelt, so schaufelt man den Haufen (Aescher) wiederholt um, bringt die Masse in ein Aescherfaß mit durchlöchertem Losboden auf eine Lage Stroh und läßt etwa 24 Stunden weiches

Wasser darauf stehen. Die jetzt durch einen Hahn abgelassene stärkste Lauge enthält 20 bis 25 Proc. Kali, bei einem zweiten Aufguß 8 bis 10 und bei einem dritten 3 bis 4 Proc. Kali. Der Rückstand (Seifensiederasche) dient wohl als Dünger für thonigen und sauren Boden, als Heerdmaterial beim Silberabtreiben und Silberfeinbrennen. Nach Herth enthielt eine Seifensiederasche von Heilbronn:

In Wasser löslich:		In Salzsäure löslich:	
Kali	0,056	Kali	0,188
Natron	0,648	Natron	0,279
Chlornatrium	0,151	Schwefelsäure	0,456
Kohlens. Erden	0,724	Phosphorsäure	1,144
Kiesels. Subst.	0,359	Eisenoxyd	2,186
	1,938	Thonerde	3,075
In Salzsäure unlösl. =	29,003	Kalkerde	29,511
		Magnesia	5,656
		Kohlensäure	22,666
		Kohle	4,570
			69,731

Die von organischen Bestandtheilen dunkel gefärbte Lauge enthält neben Aetzkali auch lösliche Salze der Asche, besonders Chlorkalium und schwefelsaures Kali, auch wohl Aetznatron und Chlornatrium bei einem Gehalt der Asche an kohlensaurem Natron, sowie Thonerde, Kalkerde, Kieselsäure, Phosphorsäure.

b) Aus Potasche, roh oder gereinigt. Gereinigte Potasche des Handels wird in 12 Th. Wasser gelöst und in einem blank gescheuerten eisernen Kessel zum Sieden erhitzt*). Zu gleicher Zeit übergießt man in einem besonderen Gefäß auf je 1 Th. des angewendeten kohlensauren Kalis $^2/_3$ Th. gebrannten Kalk mit so viel warmem Wasser, daß nach dem Löschen eine nicht zu dünne Kalkmilch entsteht; es ist besser, dabei so viel Wasser anzuwenden, daß die ganze Masse flüssig wird, als wenn man den Kalk zu trocknem Hydrat löscht, weil letzteres immer etwas körnig bleibt, während das Kalkhydrat in der Milch im höchsten Zustande der Vertheilung sich befindet. Beim deutlichen Kochen der Flüssigkeit gießt man dann einen Theil der Kalkmilch in die Lösung des kohlensauren Kalis, läßt einige Minuten aufkochen, fügt dann mehr Kalk hinzu, läßt wieder kochen u. s. f., bis ungefähr $^3/_4$ der Kalkmilch hinzugekommen sind. Man nimmt dann mit einer Pipette etwas von der Flüssigkeit heraus und läßt diese durch ein angefeuchtetes Filter in ein Probirröhrchen laufen, worin etwas Salzsäure enthalten ist. Entsteht dadurch ein Aufbrausen oder bemerkt man Gasbläschen von entweichender Kohlensäure, so ist noch nicht alles kohlensaure Kali zersetzt. Man fügt dann von Neuem Kalkmilch zu, kocht einige Zeit und prüft wieder mit Salzsäure. Je nach dem Grade der bei der Vermischung mit Salzsäure eintretenden Reaction erkennt man die Beschaffenheit der Flüssigkeit; bemerkt man dabei nur noch einzelne Gasbläschen, so ist nur noch sehr wenig kohlensaures Kali zugegen, es genügt dann manchmal, nur noch etwas länger zu kochen, um alle Kohlensäure an den Kalk zu binden; bei stärkerer Gasentwicklung muß ein neuer Zusatz von Kalkhydrat gegeben werden. Die Quantität des anzuwendenden Kalkhydrats läßt sich nicht mit absoluter Schärfe angeben. Zur Zersetzung von 1 Aeq. oder 69,2 Th. kohlensaurem Kali ist allerdings 1 Aeq. oder 28 Th. gebrannter Kalk erforderlich, in der Praxis wendet man aber immer einen Ueberschuß von Kalk an. Nach der Theorie erfordert 1 Th. kohlensaures Kali 0,4 Th. Aetzkalk, man wird daher unter allen Umständen reichlich haben, wenn man $^2/_3$ Th. Kalk löscht, und sucht durch häufiges Probiren dahin zu gelangen, möglichst genau den richtigen Punkt zu treffen.

*) Oder man bereitet eine sehr concentrirte Lösung von roher Potasche, indem man 1 Th. derselben mit 1 Th. Wasser übergießt, die Flüssigkeit durch Filtration von den ungelöst bleibenden Salzen abfiltrirt und erstere dann so weit mit Wasser verdünnt, daß auf 1 Th. trocknes Salz 12 Th. Wasser kommen.

Nachdem die Lauge vollkommen ätzend geworden, d. h. völlig von kohlensaurem Kali befreit ist, kocht man noch ungefähr $^1/_2$ Stunde lang, wodurch der kohlensaure Kalk dichter wird und sich leichter absetzt. Auf den Kessel legt man dann einen möglichst gut schließenden Deckel, entfernt die Kohlen und läßt einige Stunden ruhig stehen, wobei sich der Kalk am Boden absetzt. Die klare Lauge wird noch warm mit einem gläsernen oder eisernen Heber abgezogen und in verschließbaren Flaschen oder Glasballons aufgefangen. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, mit einem eisernen Stabe gut aufgerührt und wieder zum Kochen erhitzt. Man erhält dadurch eine schwächere Lauge, die man nach dem Klären ebenfalls abzieht. Eine zweite Auswaschung ist nur dann vortheilhaft, wenn man die Flüssigkeit dazu benutzen kann, um einen zweiten Rückstand damit zu waschen, wenn man also mehrere Operationen nach einander vornimmt; ist dies nicht der Fall, so werden die Kosten der zur Concentration erforderlichen Kohlen nicht durch den Gewinn des in der Lauge enthaltenen Kalis gedeckt.

Für viele Verwendungen des Kalis ist die erste Lauge hinreichend concentrirt, soll sie aber als Flüssigkeit in den Handel gebracht werden oder will man das trockne Kalihydrat daraus darstellen, so muß der größte Theil des Wassers durch Verdunstung entfernt werden. Man bringt zuerst die verdünnte Flüssigkeit, das Waschwasser, nachdem man sie von dem Bodensatz, welcher sich gewöhnlich noch in den Flaschen ablagert, mit einem Heber abgezogen hat, in einen sorgfältig gereinigten eisernen Kessel, erhitzt darin rasch zum Sieden, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit fortwährend erhalten wird, damit der freibleibende Raum des Kessels stets mit Wasserdämpfen erfüllt bleibt, wodurch der Zutritt der Luft abgeschnitten und somit eine Absorption von Kohlensäure verhindert wird. Wenn die verdampfende Flüssigkeit ungefähr die Concentration der stärkeren Lauge erlangt hat, so gießt man von dieser nach, bis man die Gesammtmenge der Lauge in den Kessel gebracht hat.

Die fernere Verdampfung muß je nach den Zwecken, wozu die Flüssigkeit bestimmt ist, modificirt werden. Soll sie als Aetzkalilauge für technische Zwecke in den Handel gebracht werden, wobei also geringer Eisengehalt nicht schadet, so fährt man fort im eisernen Kessel zu verdampfen, bis eine Probe nach dem Erkalten 36° B. zeigt; beabsichtigt man dagegen die Darstellung von reinem Kalihydrat, so muß man die Verdampfung unter-

brechen, sobald die Lauge eine Concentration von 20° B. erreicht hat, weil das Kalihydrat bei größerer Concentration oxydirend auf das Eisen wirkt und Eisenoxyd löst. In beiden Fällen füllt man die Flüssigkeit noch warm in geräumige Flaschen, läßt sie darin so lange stehen, bis sie ganz klar geworden ist, und zieht sie mit einem Heber von dem geringen sich ausscheidenden Bodensatz ab. Bei der großen Concentration der käuflichen Lauge findet eine vollständige Klärung kaum Statt; man ist daher gezwungen, zur Filtration zu schreiten, obgleich dabei nicht zu vermeiden ist, daß mehr oder weniger Kohlensäure absorbirt werde. Zum Filtriren bedient man sich großer Spitzbeutel von starkem, nicht zu feinem, schwach gebleichtem Leinen oder ungebleichter Baumwolle, nicht Wolle, welche von der Lauge angegriffen wird; die dicke Lauge fließt sehr langsam durch und ist dabei in einer dünnen Schicht an den Wänden des Beutels dem Einfluß der Luft ausgesetzt, also unter den günstigsten Bedingungen, um Kohlensäure aufzunehmen. Beim Filtriren durch Papier nimmt die Lauge eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe an, welche nicht hervortritt, wenn man nach Gräger durch Marmor filtrirt. Man legt in die Oeffnung eines Glastrichters einige Stückchen groben Marmors, auf diese feineres Pulver und spült so lange mit Wasser ab, bis dieses alles Feinere aufgenommen hat und klar abfließt. Hierauf gießt man die Lauge in den Trichter, zuletzt den kohlensauren Kalk und hält den Trichter während der Arbeit gut bedeckt. Man muß blanke eiserne Spatel anwenden, da hölzerne lösliche färbende Stoffe abgeben.

Da das gewöhnliche beschriebene Verfahren der Aetzkalilaugendarstellung eine große Menge schwacher Laugen liefert, welche beim Abdampfen viel Brennmaterial erfordern, so hat Bakewell eine Filtrirvorrichtung angegeben, mit Hülfe deren man durch Verwendung einer geringen Menge Wasser das Alkali vollständig gewinnen kann (Dingler's Journ. 157, 340). Ein gemauerter Kasten von 40 Fuß Länge, 25 Fuß Breite und 18 Zoll Tiefe hat einen wasserdichten Boden, welcher auf kleinen Säulen ruht und sich von den Seiten nach der Mitte zu neigt, von wo aus eine Röhre die filtrirte Flüssigkeit in eine Cisterne abführt. In Abständen von 12 Zoll befinden sich auf dem Boden parallele Latten von 1 Zoll Breite und 2 bis 3 Zoll Höhe mit Ausschnitten an der unteren Seite zur Durchlassung der Flüssigkeit. Quer über diesen Latten sind wieder solche von anderem Material in solcher Entfernung von einander angebracht, daß die das eigentliche Filter bildenden porösen Steinplatten darauf ruhen können, indem jedes Mal die zwischen je zwei solchen Platten entstehende Fuge auf die Mitte eines Trägers kommt. Die aus feuerfestem Thon und Sand hergestellten Platten legt man flach neben einander auf die Träger und macht die Fugen mit hydraulischem Mörtel völlig dicht. Nachdem nun die Lauge im Kessel vom Kalkbodensatz möglichst vollständig klar abgezogen worden, bringt man erstere 3 bis 4 Zoll hoch auf die Steinplatten, durch welche die Lauge nach und nach hindurchdringt, um durch die bezeichnete Röhre auszufließen. Kommt keine Flüssigkeit mehr, so bedeckt man den Kalk nach und nach mit einer dünnen Schicht Wasser, welches man, ohne denselben aufzurühren, langsam zufließen läßt. Das Wasser verdrängt dann den Rest der Lauge, welche ohne bedeutende Verdünnung abfließt. Hierbei erhält man ein wenigstens $^2/_3$ geringeres Flüssigkeitsvolum, als beim gewöhnlichen Verfahren. Haben sich nach längerer Zeit die Poren der Steinplatten verstopft, so müssen sie durch neue ersetzt werden.

Die bei Anwendung von Potasche erhaltenen Laugen enthalten in geringerer Menge die Bestandtheile der Aschenlaugen außer organischen Farbstoffen, aus den Unreinigkeiten der Potasche und des Kalkes herrührend.

2) Darstellung von reiner Aetzkalilauge. Diese wird entweder dadurch erhalten, daß man andere Rohmaterialien (z. B. Salpeter, schwefelsaures Kali) als vorher angegeben anwendet, da der Kalk stets Thon enthält und dessen Bestandtheile in die Lauge gehen, oder daß man die nach den ersteren Methoden erhaltenen Laugen reinigt, was aber nicht immer vollständig gelingt.

a) Reine Aetzkalilauge aus Salpeter oder schwefelsaurem Kali. Nach Wöhler erhält man reines Kali, wenn man Salpeter mit metallischem Kupfer zum Glühen erhitzt, die Salpetersäure wird dabei vollständig zersetzt und es bleibt ein Gemenge von Kali mit Kupferoxyd zurück. Auf 1 Th. chemisch reinen feingeriebenen Salpeter nimmt man 2 bis 3 Th. Kupfer in Form von käuflichem Blech, von der Dünne, daß es sich mit der Scheere in kleine Stückchen zerschneiden läßt. Diese füllt man mit dem Salz in abwechselnden schmalen Schichten in einen kupfernen Tiegel und setzt diesen bedeckt etwa eine halbe Stunde lang einer mäßigen Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, womit sie sich stark erhitzt, die Kalilauge in einen schmalen, verschließbaren Cylinder gegossen, vollkommen klären gelassen und dann von dem abgesetzten Kupferoxyd mit einem Heber abgezogen. Sie enthält keine Spur von Kupfer gelöst. Bei diesem Verhältniß von Salpeter und Kupfer wird letzteres zum Theil nur zu Oxydul oxydirt. Man kann es bei einer neuen Bereitung von Kali zum zweiten Male anwenden, indem man dann auf 1 Th. Salpeter 1 Th. von diesem Oxyd und 1 Th. metallisches Kupfer nimmt. Das Kupferoxyd kann entweder für sich verwendet oder nach der Reduction mit Wasserstoff beliebig oft zum selben Zwecke dienen. Die Zersetzung des Salpeters kann auch durch Eisenfeile im eisernen Tiegel vorgenommen werden. Da das Eisen aber stets Silicium, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff enthält, so werden diese zu den ihnen entsprechenden Säuren verbrannt, welche als Kalisalze dem Kalihydrat beigemengt bleiben; man bedient sich deshalb besser des Kupfers. Ein umständlicheres Verfahren ähnlicher Art ist von Schulze angegeben (Dingler's Journ. 159, 315).

Nach Schubert zersetzt man schwefelsaures Kali durch Baryt. In einem gesättigten Barytwasser bestimmt man durch einen vorläufigen Versuch den Barytgehalt, erhitzt das Barytwasser im silbernen Kessel zum Sieden und fügt auf je 1 Aeq. Baryt (76,5 Th. BaO) 1 Aeq. (87,2 Th.) feingepulvertes chemisch reines schwefelsaures Kali hinzu. Bei der Zersetzung bildet sich unlöslicher schwefelsaurer Baryt und Kalihydrat,

die aber nur in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können. Nach der Präcipitation des schwefelsauren Baryts zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab und concentrirt sie durch Verdampfung in der silbernen Schale.

b) Reine Aetzkalilauge durch Reinigung der nach 1) erhaltenen Laugen. Die hierher gehörigen Methoden sind meist umständlich, gestatten wohl eine Entfernung des größten Theiles schwefelsauren und kohlensauren Kalis und Chlorkaliums, nicht aber des Kieselsäure- und Thonerdegehalts, weshalb es meist vorzuziehen, sich eines hinreichend reinen kohlensauren Kalis zu bedienen. Letzteres läßt sich leichter schwefelsäure-, als salzsäurefrei erhalten. Enthält dasselbe nur noch geringe Mengen Chlor (was sich durch Bereitung von zweifach-kohlensaurem Kali erreichen läßt), so setzt man nach Gräger der Lösung desselben eine entsprechende Menge kohlensaures Silberoxyd hinzu, erwärmt, filtrirt und macht das Filtrat durch Aetzkalk kaustisch.

Die Reinigung des gewöhnlichen Kalis durch Alkohol, welche namentlich in Frankreich üblich ist (potasse à l'alcool), ist durchaus unpraktisch, da dadurch wohl kohlensaures und schwefelsaures Kali entfernt wird, aber die schädlichsten Beimengungen, Kieselsäure und Thonerde, nicht beseitigt werden können. Zur Ausführung dieser Methode löst man geschmolzenes Kalihydrat in 90-procentigem Weingeist, läßt das Ungelöste absetzen und destillirt $^2/_3$ des angewendeten Weingeistes aus einer Retorte im Wasserbade ab; die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit etwas Wasser vermischt und in der Silberschale wie die gewöhnliche Lauge verdampft.

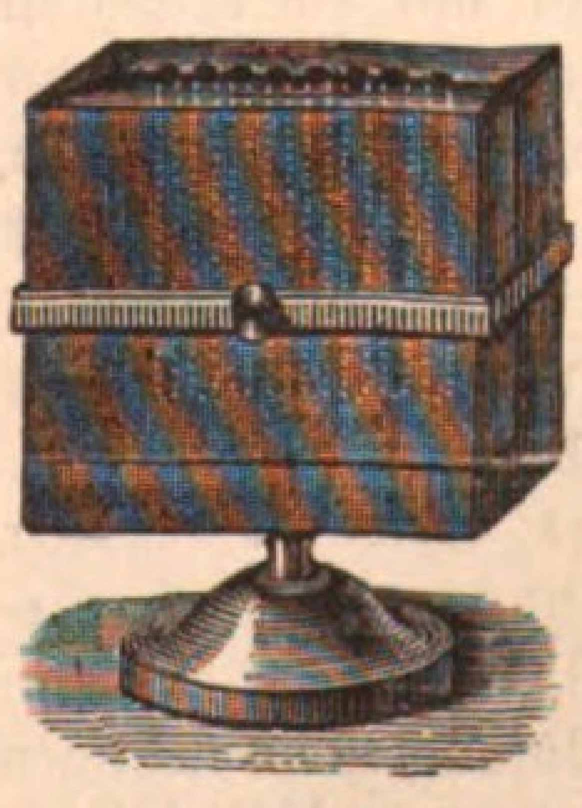
Enthält das Aetzkali zu viel Carbonat, so behandelt man dasselbe wohl nochmals mit gelöschtem Kalk, welcher die Kohlensäure und auch einen Theil Schwefelsäure und Phosphorsäure aufnimmt. Die Lauge kann dann aber immer noch Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlormetalle, Thonerde und Kalkerde enthalten.

c) Reine Aetzkalilauge aus reinem kohlensauren Kali. Letzteres wird entweder durch Glühen von gereinigtem Weinstein oder durch Erhitzen von reinem Salpeter mit Kohle erhalten und in vorheriger Weise mit Aetzkalk behandelt. Je nach der Reinheit der angewendeten Rohmaterialien wechselt die mögliche Menge fremder Beimengungen (Rivot-Remelé, Analyt. Mineralchemie Bd. II. S. 67).

3) Darstellung von festem Aetzkali (Kali causticum siccum, fusum, in bacillis, Lapis causticus). Zur Bereitung des festen Kalihydrats bringt man die Lauge von 20° B., nachdem sie sich durch Absetzen so viel wie möglich geklärt hat, in eine Schale von feinem Silber und setzt darin die Verdampfung fort. Gewöhnliches Werksilber giebt Kupfer an das Kali ab und färbt es blau, kupferne plattirte oder galvanisch versilberte Schalen eignen sich ebenso wenig, man erreicht seine Zwecke nur mit Geräthschaften von feinem Silber und darf die Anschaffungskosten derselben nicht scheuen. In dem Maße, wie die Flüssigkeit verdampft, gießt man frische Lauge nach, bis man eine hinreichende Menge davon in der Schale hat; sie nimmt zuletzt eine ölige Consistenz an und scheidet auf der Oberfläche eine weiße Kruste ab. Dies ist kohlensaures Kali, mit schwefelsaurem Kali gemengt; ersteres ist durch Absorption von Kohlensäure entstanden, das letztere stammt aus der rohen Potasche, man entfernt sie in dem Maße, wie sie sich ausscheiden, mit einer flachen silbernen Schaumkelle. Ein Tropfen der geschmolzenen Masse auf eine kalte Platte gebracht, erstarrt augenblicklich, bei verstärktem Erhitzen fängt das Kalihydrat an in weißen Nebeln zu verdampfen. So hoch aber steigert man die Temperatur gewöhnlich nicht, sondern unterbricht die Verdampfung, sobald die Masse beim Erkalten sofort erstarrt.

Im Handel findet man das Kalihydrat in drei verschiedenen Formen, in Stücken, in Pulver und in runden Stangen. Zur Darstellung der ersteren läßt man die geschmolzene Masse in der Schale erkalten, kehrt sie dann auf einen reinen Steintisch um, wobei sich der Kuchen von der Form der Schale loslöst und dieser dann in beliebig große Stücke zerschlagen wird, die sofort in weithalsige, gut verschließbare Flaschen gebracht werden (Kali causticum siccum), oder man läßt die geschmolzene Masse über Silberplatten fließen und zerbricht die entstandenen Täfelchen. Um das Kalihydrat in Pulver zu verwandeln, nimmt man die Schale vom Feuer, stellt sie in einen hölzernen Bock, der einen runden Ausschnitt hat, in welchen die Schale genau paßt, und wartet, bis die ersten Zeichen des Erstarrens eintreten; dann rührt man mit einem silbernen Spatel bis zum Erstarren, wobei man die Entstehung von Klumpen durch fleißige Arbeit und sofortiges Zerdrücken möglichst verhindert, so lange sie noch heiß und weich sind, da sie beim Erkalten sich nicht mehr mit dem Spatel zerkleinern lassen. Nach dem Erkalten wirft man das Pulver durch ein mäßig feines Metallsieb und bringt das Feine sofort in Flaschen, die gröberen Theile müssen von Neuem geschmolzen werden. Zur Anfertigung der Kalistangen (Kali causticum fusum oder in bacillis, Lapis causticus) bedient man sich eiserner Formen. Diese bestehen aus zwei massiven Platten von Schmiedeeisen, in welche Löcher von 4 Zoll Tiefe und der Weite einer starken Federspule so gearbeitet sind, daß die Berührungsflächen der beiden Platten gerade in den Durchmesser der Stangen fallen.

Fig. 951.



Oben an der Oeffnung der Löcher sind beide Platten nach innen in einem Winkel von 45° abgeschrägt, so daß, wenn sie vereinigt sind, eine rechtwinklige Rinne gebildet wird, die sich über die sämmtlichen Oeffnungen erstreckt und zum Eingießen dient. Die eine Hälfte der Form ist etwas länger als die andere und ist unten mit einem Ansatz versehen, der ihr doppelte Stärke giebt, so daß dieser sich genau an die andere Hälfte anschließt. Beide Platten werden durch eine Klammer zusammengehalten, die durch eine einzige Schraube den Verschluß bewirkt. Das Ganze ruht auf

einem eisernen Fuße, in welchem die Form drehbar ist, um sie leicht in jeder Richtung stellen zu können. Fig. 951 wird die Beschreibung verdeutlichen, die cylindrischen Löcher sind darin durch punktirte Linien angedeutet.

Während des Gießens erhält man nur so viel Feuer unter der Schale, als erforderlich ist, um die Erstarrung des Inhalts zu verhüten. Mit einer silbernen, mit einem guten Ausguß versehenen Kelle nimmt man nun eine Quantität der flüssigen Masse aus der Schale und gießt die Form voll, wobei man an der linken Seite anfängt und in dem Maße, wie die Löcher sich füllen, zur rechten fortschreitet. Ein zweiter Arbeiter ergreift die Form, löst die Klammer, legt die Form flach auf den Tisch und hebt die eine Hälfte ab. Während dieser mit der Entleerung beschäftigt ist, füllt der erste Arbeiter eine zweite Form. In Folge des plötzlichen Temperaturwechsels pflegen die ersten Stangen zu zerspringen, diese werden daher sofort in die silbernen Schalen zurückgebracht. Bei der zweiten oder dritten Füllung, wenn die Form etwas angewärmt ist, bleiben die Stangen unversehrt, sie sind aber durch das in der Rinne erstarrte Kali sämmtlich unter einander verbunden. Um sie zu trennen, hält man ein starkes Messer gerade an den Ansatz und führt mit einem Hammer oder der flachen Seitenkante eines Spatels einen kurzen Schlag darauf, wodurch der Ansatz abspringt, — der letztere wird sofort wieder in die Schale geworfen. Die einzelnen Stangen lassen sich nun leicht mit einem Spatel aus der Form in eine davorgelegte Flasche schieben. Der erste Arbeiter setzt die entleerte Form wieder zusammen und füllt sie von Neuem. Nach einiger Zeit werden die Formen so heiß, daß das Kali nicht mehr rasch genug erstarrt, man unterbricht dann entweder die Arbeit eine kurze Zeit lang oder wechselt die Formen gegen ein zweites Paar aus, um die anderen abkühlen zu lassen. Zwei Arbeiter können mit vier Formen leicht 20 bis 25 Pfd. Stangen in einem Tage gießen.

Eigenschaften des Aetzkalis. Das feste Aetzkali ist eine weiße, im frischen Zustande an den Kanten durchscheinende Masse mit faserig krystallinischem Gefüge auf dem Bruche, schmilzt in schwacher Rothgluth, verdampft bei Weißgluth unzersetzt in weißen Dämpfen, zerfließt in feuchter Luft unter Absorption von Kohlensäure, in trockner Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von kohlensaurem Kali, mit welchem es sich nicht zusammenschmelzen läßt. Hat sich beim Eindampfen der Lauge kohlensaures Kali gebildet, so setzt sich dieses theils fest an die Kesselwände an, theils kommt es oben auf und kann mit einem silbernen Löffel weggenommen werden. Chlorkalium dagegen bleibt meist im Aetzkali. Es löst sich in der Hälfte seines Gewichts Wasser unter starker Wärmeentwicklung, indem sich noch chemische Verbindungen mit mehr Wasser, z. B. 3 Aeq. bilden. Eine concentrirte wäßrige Lösung einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, giebt Krystalle von KO.HO + 4 aq., welche sich unter Erkältung in Wasser lösen. Das Aetzkali ist in reichlicher Menge in starkem Alkohol löslich, desgleichen in Holzgeist, leicht löslich in Glycerin, unlöslich in Aceton. Vogel*) giebt eine Formel an, mit deren Zuhülfenahme Kalilauge von bestimmter Concentration sich auf einen gewissen Grad der Verdünnung bringen läßt.

In den meisten Fällen wird das Kalihydrat als Lösung — Aetzlauge — angewendet. Wegen der großen Begierde, mit welcher die Lauge Kohlensäure aus der Luft absorbirt, muß sie stets in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Bei mit Glasstöpseln versehenen Flaschen hat man beim Entleeren darauf zu achten, daß der Hals und Stöpsel sorgfältig wieder von anhängender Lauge gereinigt werden, weil das Aetzkali leicht auf die mattgeschliffenen Glaswände wirkt und unter Zersetzung des Glases einen Kitt bildet, der das Oeffnen der Flasche häufig verhindert und nach kurzer Zeit den Hals zersprengt. Zweckmäßig reibt man die Glasstöpsel mit wenig Talg oder Paraffin ein, benutzt auch wohl Stöpsel aus Paraffin oder siedet Korkstöpsel in Wachs oder Paraffin, weil sie sonst rasch zerfressen werden und die Lauge färben. Beim Gebrauch im Laboratorium ist es am allerzweckmäßigsten, die Lauge gar nicht auszugießen, sondern sie mittelst einer Pipette oder eines Hebers aus dem Vorrathsgefäß zu nehmen, da man nur auf diese Weise die Zerstörung des Halses vermeiden kann. Man wählt dann eine gewöhnliche grüne Flasche mit engem Halse und verschließt diese mit einem Kork, in dem eine mit einem getrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllte Röhre befestigt ist. Die Luft hat dabei ganz freien Zutritt, sie passirt aber vorher durch die Glaubersalzkalkröhre, worin ihr ihr Kohlensäuregehalt entzogen wird. Bei verdünnten Laugen kann man durch diesen Kork noch einen Glasheber schieben, dessen unteres Ende ein Stückchen Kautschukrohr trägt, welches durch einen Quetschhahn verschlossen wird; man braucht dann den Heber nur einmal anzusaugen und kann jede beliebige Quantität Flüssigkeit abziehen, wobei man nur die Vorsicht zu gebrauchen hat, die ersten Tropfen der Lauge, die mit der Luft in Berührung gewesen und daher mit Kohlensäure gesättigt sind, abfließen zu lassen, ehe man die zum Gebrauch bestimmte Lauge auffängt.

Aetzkali in fester und flüssiger Gestalt löst thierische Stoffe (Haut, Haare, Wolle, Leder ꝛc.) und fühlt sich selbst bei großer Verdünnung immer schlüpfrig an, weil die Haut erweicht wird. Hölzerne Gefäße sind bei der Bereitung auszuschließen. Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen) ist darin unlöslich und kann man mittelst desselben eine Beimengung von Baumwolle in Wolle erkennen. Fette und Oele werden dadurch in in Wasser lösliche Seifen verwandelt. Die Kalilauge besitzt im hohen Grade die alkalischen Eigenschaften, bläut geröthetes Lackmuspapier, zerstört alle Farbstoffe, wirkt bei sehr scharfem Geschmack ätzend, zeigt in Folge der Einwirkung auf aus der Luft oder sonst woher aufgenommene organische Stoffe einen den Alkalien charakteristischen Geruch, färbt sich in Folge dessen gelblich, neutralisirt die Säuren und zeigt sich nach Rubidium- und Cäsiumoxyd als die stärkste Base, indem dadurch die Oxyde der Alkalien, Erd- und schweren Metalle gefällt

*) Fresenius' Zeitschr. Jahrg. 4, S. 215.

werden. Wegen größerer Billigkeit wird in vielen Fällen statt der Kalilauge Natronlauge angewendet. Schmilzt man Aetzkali bei höherer Temperatur bei einem heftigen Luftstrome im Silbertiegel, so bildet sich mehr oder weniger Kalisuperoxyd und kohlensaures Kali. Auch oxydirt sich etwas Silber. Platin wird stärker angegriffen und die Glasur von Porzellangefäßen rasch zerstört.

Meunier hat neuerdings (Erdmann's J. f. pr. Ch. 98, 218) nachgewiesen, daß sich die meisten Metalloxyde in schmelzendem Aetzkali lösen und daß der Sauerstoff sehr viele Metalle in diesen Lösungen bis zum höchsten Oxyd oxydirt, namentlich das Silber. Auch viele Metalle werden vom Kali angegriffen und gelöst, Gold nicht, wohl aber Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Antimon, Platin u. a. Einige der Lösungen lassen beim Erkalten den absorbirten Sauerstoff unter Spritzen wieder fahren, welche Erscheinung auf der Bildung von Kaliumsuperoxyd zu beruhen scheint.

Nach Dragendorff (Fresenius' Zeitschr. V, 200) zerlegt Kalihydrat Antimonwasserstoff unter Abscheidung von glänzendem Antimon, nicht aber Arsenwasserstoff.

Prüfung des Aetzkalis. Dasselbe ist bald, z. B. in chemischen Laboratorien, sehr rein, namentlich frei von Kieselsäure, bald enthält dasselbe, z. B. die officinelle Kalilauge und das feste Aetzkali des Handels mehr oder weniger kohlensaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Kieselsäure, Thonerde, geringe Mengen von Eisen und Kupfer. Reines festes Aetzkali löst sich ohne gelbe Flocken (Eisen) vollständig in Wasser und Weingeist, die wäßrige Lösung braust mit Salzsäure nicht und scheidet beim langsamen Neutralisiren mit Säure weder sogleich, noch auf Zusatz von Ammoniak, noch beim Abdampfen mit Säure Kieselsäure ab. Zur Prüfung auf Schwefelsäure und Chlor übersättigt man das Aetzkali mit reiner Salpetersäure und fügt zu einem Theil der Lösung salpetersaures Silberoxyd, zum anderen Chlorbarium. Eine Schwärzung durch Schwefelammonium deutet auf einen Eisen- und Kupfergehalt, ein gelber Niederschlag bei Zusatz von Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure und Flöckchen bei Zusatz von Ammoniak in der Wärme auf Thonerde. Das längere Zeit bei Zutritt der Luft über dunkle Rothgluth erhitzte Aetzkali enthält etwas Kaliumsuperoxyd, daran nach Rivot zu erkennen, daß beim Einwerfen desselben in Wasser Gasbläschen von Sauerstoff sich entwickeln, welcher Bleioxydhydrat bräunt. Während das von den Fabrikanten als rein gelieferte Kalihydrat überschüssiges Wasser, eine geringe Menge Kaliumsuperoxyd, mehr oder weniger kohlensaures Kali und Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Natron enthält, so pflegt das Aetzkali des Handels weit unreiner zu sein, namentlich neben den angeführten Bestandtheilen Schwefelsäure, Salzsäure und alkalische Erden zu enthalten.

Zur annähernden Ermittelung des Kaligehalts in einer reinen Aetzkalilauge kann man sich einer aräometrischen Bestimmungsmethode bedienen. Die hierüber angestellten Versuche haben abweichende Resultate ergeben. So enthält z. B. eine Lauge von 1,33 spec. Gew. nach Dalton 26,3 Proc., nach Tünnermann 28,29 Proc. und nach Richter 31,44 Proc. Kali. Bei Versuchen, die in Otto's Laboratorium in Braunschweig angestellt wurden, erfolgten von der nachfolgenden Dalton'schen Tabelle nur wenig abweichende Resultate:

Spec. Gew.	Kaliproc.	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Kaliproc.	Siedpunkt.
2,4	100	—	1,42	34,4	118,89° C.
2,2	84	Rothgl.	1,39	32,4	115,56
2,0	72,4	315,56° C.	1,36	29,4	112,22
1,88	63,6	215,56 „	1,33	26,3	109,44
1,78	56,8	188,22 „	1,28	23,4	106,66
1,68	51,2	160 „	1,23	19,5	104,44
1,60	46,7	143,33 „	1,19	16,2	103,33
1,52	42,9	135,56 „	1,15	13,0	101,66
1,47	39,6	129,44 „	1,11	9,5	101,11
1,44	36,8	123,89 „	1,06	4,7	100,56

Aus den Tabellen von Dalton und Tünnermann hat Schiff den procentigen Gehalt an Kalihydrat wie folgt zusammengestellt:

Spec. Gew.	Kalihydr.	Spec. Gew.	Kalihydr.
1,036	5	1,411	40
1,077	10	1,475	45
1,124	15	1,539	50
1,175	20	1,604	55
1,230	25	1,667	60
1,288	30	1,729	65
1,349	35	1,790	70

Ist die Kalilauge unrein, so muß der Gehalt an Kali durch das alkalimetrische Verfahren*), wie Bd. I. S. 569 beim Ammoniak beschrieben, bestimmt werden. Man wendet hierzu entweder Normalschwefelsäure, welche 1 Aeq. Schwefelsäure im Liter (1000 C.-C.) enthält, oder Normalkleesäure an, eine Lösung von 63 Grm. (1 Aeq.) krystallisirter Kleesäure im Liter. Man wägt 47,11 Grm. (1 Aeq.) Lauge ab, verdünnt bis 1000 C.-C. und pipettirt davon zur Prüfung 100 C.-C. Die verbrauchten C.-C. Normalsäure geben direct Procente Kali. Jeder C.-C. Normalsäure zeigt 0,04711 Grm. Kali an. Da bei einem Gehalte der Lauge an Kalicarbonat zur Austreibung der Kohlensäure etwas erwärmt werden muß, so läßt man zweckmäßig einige C.-C. Normalsäure im Ueberschuß einfließen, erwärmt und titrirt mit Normalkalilösung zurück, welche im Liter 1 Aeq. Kali (47,11 Grm.) hat. Dieselbe wird dadurch hergestellt, daß man z. B. 15 C.-C. Normalkleesäure mit etwas Lackmustinctur roth färbt und aus einer Bürette so viel reine Aetzkalilauge zusetzt, bis die Farbe in Blau übergeht. Wurden z. B. 10 C.-C. von letzterer verbraucht, so verdünnt man 10 Vol. derselben auf 15 Vol. mit Wasser, wo sich dann gleiche Volume Lauge und Säure genau neutralisiren. Um die Richtigkeit der Lösung nochmals zu prüfen, wiederholt man den Versuch mit 40 oder 50 C.-C. Normalkleesäure und setzt dann je nach Erforderniß Wasser oder Aetzkalilauge bis zur erforderlichen Stärke zu. 100 C.-C. der Normalkalilösung neutralisiren alsdann $^{1}/_{10}$ Aeq. reine Säure und wägt man diese Menge der letzteren in Grammen ab, so entspricht 1 C.-C. verbrauchter Normalkalilösung 1 Proc. Säure.

*) Mohr, Titrirmethode, Braunschweig 1862; Rivot-Remelé, Analyt. Mineralchemie, Paris und Leipzig 1866, Bd. II, S. 49.

Anwendung des Aetzkalis. Wegen seiner Eigenschaft, Fette und andere organische Stoffe, namentlich Proteinstoffe aufzulösen, dient dasselbe zur Darstellung von Seifen und in Färbereien und Bleichereien als kräftiges Entfettungs- und Reinigungsmittel für leinene und baumwollene Gespinnste, nicht wollene (S. 468). Vom Chemiker wird dasselbe zum Aufschließen und Schmelzen schwer zersetzbarer Körper, als Hauptreagens und Fällungsmittel, bei Gas- und organischen Analysen zur Absorption der Kohlensäure und anderweitig benutzt. Beim Eintragen von Sägespänen in schmelzendes Aetzkali entsteht Oxalsäure, welche auf diese Weise an mehreren Orten im Großen dargestellt wird.

Schwefelkalium. Kalium geht mit Schwefel sieben verschiedene Verbindungen ein, nämlich KS, KS_2, KS_3, K_2S_7, KS_4, K_2S_9, KS_5, außerdem verbindet sich das Einfach-Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff zu einem dem Kalihydrat analogen Körper, worin aber der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, Kaliumsulfhydrat, $KS.HS$. Alle diese Verbindungen haben in technischer Beziehung kaum Interesse. Ein Gemenge dieser Verbindungen neben anderen Kalisalzen ist in der

Schwefelleber, Kalium sulphuratum, Hepar sulphuris, enthalten. Erhitzt man ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und der Sauerstoff des Kalis bildet mit dem Schwefel je nach der Temperatur unterschwefligsaures oder schwefelsaures Kali, das Kalium verbindet sich dann je nach der Menge des vorhandenen Schwefels mit diesem zu Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium mit resp. 44,9 und 32,85 Proc. Kalium, denn

$$\underbrace{3\,(KO.CO_2)}_{\text{Kohlensaures Kali.}} + \underbrace{8\,S}_{\text{Schwefel.}} = \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{KO.S_2O_2}_{\text{Unterschwefligsaures Kali.}} + \underbrace{2\,KS_3}_{\text{Dreifach-Schwefelkalium.}};$$

$$3\,(KO.CO_2) + 12\,S = 3\,CO_2 + KO.S_2O_2 + \underbrace{2\,KS_5}_{\text{Fünffach-Schwefelkalium.}}.$$

Das unterschwefligsaure Kali wird bei höherer Temperatur zersetzt, indem sich schwefelsaures Kali und Fünffach-Schwefelkalium bilden:

$$\underbrace{4\,(KO.S_2O_2)}_{\text{Unterschwefligs. Kali.}} = \underbrace{3\,(KO.SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Kali.}} + \underbrace{KS_5}_{\text{Fünffach-Schwefelkalium.}}.$$

Läßt man die Bildung des unterschwefligsauren Kalis außer Acht, da sie doch nur vorübergehend sein kann, so erklären folgende Gleichungen den Proceß:

$$4\,KO.CO_2 + 10\,S = 4\,CO_2 + KO.SO_3 + 3\,KS_3;$$
$$4\,KO.CO_2 + 16\,S = 4\,CO_2 + KO.SO_3 + 3\,KS_5.$$

Bei einer Mischung von 276,8 Th. kohlensaurem Kali und 160 Th. Schwefel wird demnach Dreifach-Schwefelkalium, bei 276,8 Th. Kali und 256 Th. Schwefel Fünffach-Schwefelkalium entstehen.

Die meisten Pharmakopöen verlangen zwei verschiedene Präparate, von denen das eine aus gereinigter Potasche und Schwefel in eisernen Gefäßen, das andere aus reinem kohlensauren Kali im irdenen Tiegel dargestellt werden soll. Es sollen dabei auf 1 Th. Schwefel 2 Th. Potasche angewendet werden. Man kann dazu entweder Schwefelblumen oder gepulverten Stangenschwefel nehmen, mischt diesen mit dem kohlensauren Kali, wirft das Gemenge durch ein Sieb und erhitzt es am zweckmäßigsten in einem eisernen Kessel zur Zeit in Quantitäten von nicht mehr als 50 Pfd., weil diese noch leicht in Fluß zu bringen sind. Um das Verbrennen des Schwefels zu verhüten, bedeckt man das Gefäß mit einem eisernen Deckel, erhitzt namentlich anfangs gelinde, um die in dem kohlensauren Kali enthaltene Feuchtigkeit zu verjagen, und dann allmälig stärker, bis die Schmelzung beginnt. Die zuerst an den Rändern zusammensinternde Masse wird mit einem eisernen Spatel von Zeit zu Zeit durchstochen, um die Schmelzung zu beschleunigen; nach und nach kommt das Ganze in Fluß, die Kohlensäure wird unter ziemlich heftigem Aufwallen ausgetrieben, bis bei allmälig verstärktem Feuer der Proceß zu Ende geht und das Schwefelkalium ruhig fließt. Man taucht dann eine angewärmte, mit einem eisernen Stiel versehene eiserne Kelle in die Masse und schöpft sie in flache eiserne Kasten, in denen sie rasch erstarrt. Nach dem Erkalten löst sie sich leicht ab und wird noch halbwarm im eisernen Mörser möglichst rasch gröblich zerkleinert, wobei man zuerst die gröberen Stücke durch ein Sieb, dessen Maschen ½ Zoll weit sind, und dann das ganz Feine durch ein grobes Haarsieb absondert; die ersteren werden weiter zerkleinert, das letztere bei einer folgenden Operation wieder mit eingeschmolzen. Die durch das grobe Sieb gefallenen bohnengroßen Stücke werden in gläsernen Ballons verpackt und so in den Handel gebracht.

Die Bereitung der „reinen" Schwefelleber ist genau dieselbe, mit der Ausnahme, daß chemisch reine Substanzen und irdene Gefäße angewendet werden.

Die Schwefelleber*) ist eine bräunliche, leberfarbige, gewöhnlich etwas grünliche Masse, die an der Luft zerfließt und Kohlensäure absorbirt, wobei ein Theil des Schwefelkaliums unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in kohlensaures Kali verwandelt wird. Sie wird je nach ihrer Bereitung ein Gemenge von verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit schwefelsaurem Kali und mehr oder weniger unterschwefligsaurem Kali sein; bei nicht hinreichend hoch gesteigerter Hitze kann sie außerdem freien Schwefel und kohlensaures Kali enthalten. Die Schwefelleber ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, damit sie nicht durch Luftzutritt in unterschwefligsaures und schwefelsaures Kali übergeht, wird als Arzneimittel, besonders aber zu Schwefelbädern angewendet. Durch Behandlung ihrer braungelben Lösung mit einer Säure scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein weißes amorphes Pulver ab, welches die Flüssigkeit milchigt macht (officinelle Schwefelmilch, Lac sulphuris praecipitatum).

Der Chemiker bedient sich des Mehrfach-Schwefelkaliums zur Trennung elektropositiver und elektronegativer Schwefelmetalle, hauptsächlich von Arsen und Nickel. Während bei Anwendung des Reagens in flüssigem Zustande Schwefelnickel sich neben Schwefel-

---

*) Bestimmung des Schwefelgehaltes: Fresenius' Zeitschr. I, 390.

arsen darin auflöst, so wird ersteres darin unlöslich, wenn man die Schwefelmetalle mit dem Schwefelkalium in einem bedeckten Porzellantiegel ziemlich lange rothglüht und dann die Schmelze mit Wasser auslaugt. Damit das Schwefelkalium den Porzellantiegel möglichst wenig angreift, muß dasselbe bei der Bereitung mit einem Ueberschuß von Schwefel und bei Luftabschluß in allmälig steigender Temperatur dargestellt sein, weil es sonst Kalihydrat und kohlensaures Kali in größerer Menge enthalten kann.

Kalisalze. — Eigenschaften und Erkennung. Das Kali verbindet sich mit sämmtlichen Säuren zu Salzen, welche fast alle in Wasser leicht löslich sind und zum größten Theil leicht krystallisiren. Die Verbindungen mit den stärksten Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) reagiren neutral, die mit schwächeren (Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure) dagegen alkalisch. Concentrirte Säuren und Alkalilösungen vereinigen sich mit so bedeutender Hitzeentwicklung, daß Gefahr für eine Explosion vorhanden ist. Die Kalisalze geben mit den gewöhnlichen Gruppentrennungs-Reagentien keine Niederschläge und man erkennt ihre Anwesenheit an dem feuerbeständigen Rückstand, welcher nach Abscheidung aller übrigen Stoffe beim Verdampfen zurückbleibt. Diese Eigenschaft theilen sie nur mit den Natronsalzen, von denen sie sich durch folgende Reactionen unterscheiden:

Platinchlorid giebt in neutralen und sauren (nicht alkalischen) Lösungen und zwar in concentrirten sogleich, in verdünnten nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($KCl \,.\, PtCl_2$), in Wasser und freien Säuren schwer löslich, in Weingeist unlöslich, weshalb man wohl das betreffende Kalisalz in Weingeist löst. Der ähnliche Ammoniakniederschlag ist etwas heller.

Weinsäure oder besser saures weinsaures Natron bringt in neutralen Lösungen (bei alkalischen muß das Reagens in starkem Ueberschuß zugesetzt werden) einen schweren weißen körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali ($KO.HO.C_8H_4O_{10}$) je nach der Verdünnung der Lösung gleich oder nach einiger Zeit oder gar nicht hervor; heftiges Schütteln und Weingeist befördert die Abscheidung. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, desgleichen in freien Alkalien und freien Säuren, welche letztere deshalb zuvor durch kohlensaures Natron neutralisirt werden müssen. Weniger häufig kommen folgende Reagentien in Anwendung:

Ueberchlorsäure erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weißen krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kali,

Pikrinsäure einen gelben von pikrinsaurem Kali und

Kieselfluorwasserstoffsäure einen anfangs kaum sichtbaren Niederschlag von Kieselfluorkalium, $KFl \,.\, SiFl_2$, der sich dann allmälig in gelatinösem Zustande absetzt; löslich in stärkeren Säuren und zersetzbar durch freie Alkalien.

Die Löthrohrflamme, die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe (S. 404), sowie eine reine Weingeistflamme wird von Kalisalzen blauviolett gefärbt, namentlich nach dem Befeuchten der Probe mit Schwefelsäure und Trocknen. Durch ein blaues Glas betrachtet, erscheint die Flammenfärbung violett oder ponceauroth. Cäsium- und Rubidiumoxyd färben die Flamme ebenfalls violett, Lithion carminroth; durch den Spectralapparat sind sie näher zu bestimmen.

Vom Natron lassen sich Kali und Ammoniak durch Platinchlorid unterscheiden, letztere beiden wieder, wenn man den Platinniederschlag glüht. Der Ammoniakniederschlag hinterläßt nach dem Glühen metallisches, schwammförmiges Platin, der Kaliniederschlag ein Gemenge von Platin und Chlorkalium, welches letztere sich durch Wasser ausziehen läßt. Zur sicheren Prüfung auf Kali glüht man das zu prüfende Salz behuf Verflüchtigung oder Zersetzung der Ammoniaksalze, und fügt dann erst Chlorplatin zur Lösung hinzu. Ammoniak giebt sich durch Erhitzen der Probe mit Aetzkali oder Aetzkalk am Geruch und den Nebeln mit Essigdämpfen zu erkennen. Durch chemische Reactionen lassen sich bislang Rubidium-, Cäsium- und Kaliumoxyd nicht neben einander erkennen; die eigentlichen Kennzeichen für erstere beiden sind ihre charakteristischen Spectren.

Quelle der Kalisalze. Während früher die Hauptquelle für Kalisalze das auf verschiedene Weise, namentlich aus Pflanzenasche dargestellte kohlensaure Kali (siehe dasselbe), sowie Chlorkalium waren, welches letztere man bei der Kochsalzbereitung, beim Salpetersieden, bei der Seifenbereitung ꝛc. als Nebenproduct erhielt, so hat man in neuerer Zeit in den sogenannten Abraumsalzen des Staßfurter Steinsalzlagers*) reiche Schätze an Kali aufgefunden. Wenngleich zur Zeit das Chlorkalium (Kalisalz) hauptsächlich den Gegenstand der Gewinnung betrifft, so beginnt man doch schon, dasselbe an Ort und Stelle weiter zu verarbeiten, z. B. auf Salpeter, schwefelsaures Kali, Potasche, besonders aber im großen Maßstabe auf Kalidünger, da der Ackerkrume durch die moderne Landwirthschaft, namentlich durch Taback-, Rüben- und Weinbau, ein großer Kaligehalt entzogen wird.

Im Nachstehenden soll das Vorkommen der Kalisalze im Staßfurter Steinsalzlager kurz beschrieben werden.

Die südliche Hälfte des großen norddeutschen Beckens wurde schon längst als die Lagerstätte mächtigen Steinsalzes bezeichnet. Die geognostischen Verhältnisse — das Auftreten des Gipses und Anhydrits —, die an verschieden Punkten zu Tage tretenden oder künstlich aufgeschlossenen Soolquellen erleichterten die Bezeichnung der Punkte, wo Steinsalz aufgesucht werden müsse.

---

*) E. Reichard, Das Steinsalzbergwerk Staßfurt in den Acten der k. k. Leopold. Akad. d. Wissensch. 1860 und in Leonhard's Jahrb. d. Mineralogie ꝛc. 1866, S. 321; F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt, Halle 1864; E. Fuchs, Mémoire sur le gisement salin de Stassfurt-Anhalt, in Ann. d. min. 6. sér. Tom. VII, 4. livr. de 1865; Industrielle Bedeutung: Dingler's Journ. 179, 480; Berggeist 1865, Nr. 100—104; Michels in Wagner's Jahresber. 1865, S. 281; Joulin in Bullet. de la Soc. chim. 1865. I. 123. 392; Schrader in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1862, S. 347; Ztschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1865, III, 430 u. 1866.

Die meisten Untersuchungen, mit gutem Erfolg gekrönt, begnügten sich damit, das Salz zu erbohren und aus dem Tiefsten die möglichst gesättigte Soole zu heben. Nur an zwei Punkten — zu Staßfurt im Magdeburg-Halberstädter Becken und zu Erfurt im Thüringer Becken — wurde Steinsalz durch Schächte wirklich aufgeschlossen. Dasselbe liegt bei Staßfurt im Gebiete des bunten Sandsteins, bei Erfurt im Muschelkalke. Das Salzlager wurde zu Staßfurt durch ein Bohrloch bis zu einer Mächtigkeit von über 1000 Fuß und durch Schächte und Strecken bis zu einer Mächtigkeit von etwa 600 Fuß untersucht, ohne das Liegende des Steinsalzes aufzudecken. — Aller Wahrscheinlichkeit nach hat man es in der Süd-Egelnschen Mulde, welcher Staßfurt angehört, mit zwei Salzlagern zu thun, von denen das eine bei Schönebeck im oberen bunten Sandstein, das andere bei Staßfurt unter dem Roggenstein in der unteren Abtheilung des bunten Sandsteins liegt. Entspricht die innere Ausfüllung der Mulde den äußeren Anzeichen, so ist, in Uebereinstimmung mit der Wichtigkeit, die Flächenausdehnung der Salzablagerungen eine ganz bedeutende.

Das Bohrloch zu Staßfurt wurde, nachdem bereits einige Jahre früher in der Thüringer Mulde Steinsalz (zu Artern ꝛc.) erbohrt war, am 3. April 1839 angesetzt, im Juni 1843, wo sich das erste Steinsalz zeigte, bis 975 Fuß Tiefe niedergebracht, dann durch eine 20 Fuß starke Mergelschicht und endlich noch durch ein 1035 Fuß mächtiges Salzlager getrieben, so daß im Jahre 1851 eine Tiefe von 1851 Fuß erreicht war. Zwischen 1350 bis 1851 Fuß Tiefe zeigte die Soole 1,30 spec. Gew. und enthielt in 100 Gewichtstheilen:

	4,01	schwefelsaure Talkerde,
	19,43	Chlormagnesium,
	2,24	Chlorkalium,
	2,61	Chlornatrium,
in Summa	30,29	feste Salze aufgelöst.

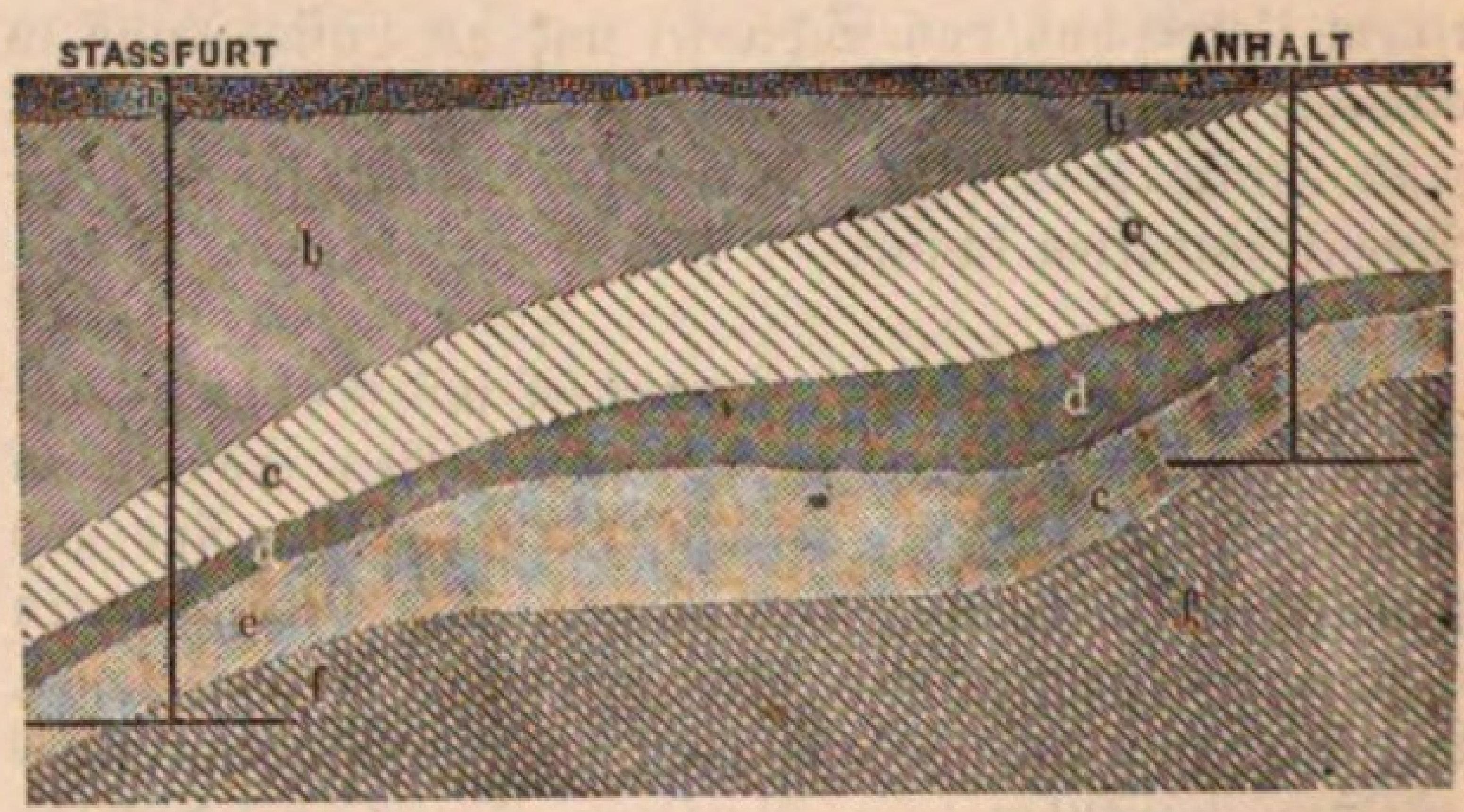
So ungünstig diese Zusammensetzung war, so gab man dennoch der zuerst vom Professor Marchand ausgesprochenen Vermuthung Raum, daß das durchbohrte Salzlager keine Magnesiasalze haben werde und der Ursprung des in der Soole enthaltenen Chlormagnesiums anderswo gesucht werden müsse. Durch zu Tage geförderte Stückchen Steinsalzes ward man zu der Ueberzeugung gedrängt, daß sich nur im Hangenden des Steinsalzlagers Magnesiasalze finden könnten und daß unterhalb dieser Salze ein mit wenig Anhydrit verunreinigtes Steinsalz erwartet werden könne. Auf Grund dieser Darlegungen fühlte sich die preußische Regierung bewogen, Steinsalzbergbau in Staßfurt zu eröffnen.

Der erste Schacht (v. d. Heydt) wurde am 4. December 1851, der zweite (v. Manteuffel) am 31. Januar 1852 angehauen und nach Verlauf von fünf Jahren wurde im November 1856 die jetzige Abbausohle in 1066 Fuß Tiefe erreicht.

Im Jahre 1858 begann das benachbarte Herzogthum Anhalt durch zwei Schächte die Eröffnung des Tiefbaues auf Steinsalz, welcher schon nach wenigen Jahren große Bedeu[illegible] Die Schächte liegen von den preußischen 3720 Fuß entfernt und 15 Fuß mit der Hängebank höher.

Die Schächte haben die hierunter folgenden geognostischen Durchschnitte ergeben (Fig. 952).

Fig. 952.



	Preuß. Schacht. Mächtigkeit.	Preuß. Schacht. Ganze Tiefe.	Anhalt. Schacht. Mächtigkeit.	Anhalt. Schacht. Ganze Tiefe.
Aufgeschüttetes Gebirge und Diluvialkies (*a*)	27 F.	27 F.	20 F.	20 F.
Rothe Schieferletten mit Bändern von feinkörnig. Sandsteinen, Roggenstein u. festem grauen Kalkstein (*b*)	576 „	603 „	— „	— „
Fester Gips und Anhydrit, oben hell und von strahliger Textur, unten dicht und mit Mergel vermischt (*c*)	192 „	795 „	373 „	393 „
Salzthon; dunkle bituminöse Mergel mit Anhydrit und Steinsalz (*d*)	21 „	816 „	87 „	480 „
Abraumsalze — zerfließliche Magnesia und Kalisalze (*e*)	158 „	974 „	140 „	620 „
Reines Steinsalz mit Anhydritschnüren (*f*) . .	92 „	1066 „	80 „	700 „

Das Salzlager fällt in den preußischen Schächten unter einem Winkel von 33°, in den anhaltinischen unter 44° ein und ist hier unter Berücksichtigung der 15 Fuß höher belegenen Hängebank um 351 Fuß höher getroffen als dort. Das anhaltinische Lager ist reicher und mannigfaltiger an Kalisalzen als das preußische.

Die bergmännische Gewinnung der Salze erfolgt auf einer horizontalen Abbausohle durch streichende Strecken und querschlägig hiergegen gerichtete 27 bis 75 Fuß breite und 27 Fuß hohe Abbauörter mittelst Firstenbetriebes. Seit 1857 sind aus dem preußischen Schachte bereits gegen 6000000 Cubikfuß anstehende Salzmassen gewonnen.

So weit die bisherigen Aufschlüsse reichen, hat man es mit einem 1200 Fuß mächtigen Lager zu thun, welches nach seiner chemischen Zusammensetzung in vier Abtheilungen getheilt werden kann.

Die liegendste besteht aus einer etwa 685 Fuß mächtigen Lage reinen Steinsalzes.

Hierauf ruht eine 200 Fuß mächtige Schicht unreinen Steinsalzes, schon leicht lösliche Verbindungen enthaltend. Dann folgt eine 180 Fuß mächtige Schicht, in welcher neben Steinsalz schwefelsaure Verbindungen vorwalten.

Die obere Lage wird durch ein buntes Gemisch von Steinsalzen, Bittersalzen und Kalisalzen ausgefüllt.

Untere Abtheilung des Lagers (Anhydritregion). Sie enthält nur Steinsalz, welches durch dünne Schnüre von Anhydrit durchsetzt wird. Diese parallel mit einander fortlaufenden Schnüre sind höchstens $^1/_4$ Zoll stark und theilen das Steinsalzlager in einzelne Bänke, deren Stärke zwischen 1 bis 6 Zoll schwankt und im großen Durchschnitt $3^1/_2$ Zoll beträgt. Der Bergmann nennt sie Jahrringe, und in der That läßt sich annehmen, daß jede solche Anhydritschicht den Steinsalzsatz eines Jahres begrenzt und die Stärke der eingeschlossenen Steinsalzschichten auf die verschiedenen Temperaturverhältnisse der einzelnen Jahre schließen lassen. Man hat die Zeit, welche zur Bildung des Lagers erforderlich gewesen, auf 15000 Jahre abgeschätzt. Außer bituminösen Substanzen, welche die Anhydritschnüre grau gefärbt haben, sind andere organische Reste selten bemerkt worden; dieselben werden nur noch durch Kohlenwasserstoffgase repräsentirt, welche in den Steinsalzen mit $3^1/_2$ Cubikcentimeter pro Kilogramm (13 Cubikzoll pro Cubikfuß) und in den Kali- und Magnesiasalzen mit 8 Cubikcentimeter pro Kilogramm (22 Cubikzoll pro Cubikfuß) eingeschlossen sind und in wasserhellen Krystallstücken dem Auge als Luftblasen, in den oberen Kalisalzen durch Entzündung der aus den Spalten tretenden Gase sichtbar werden und am frischen Stoße durch Knistern sich bemerkbar machen. Auf dem Anhydrit aufsitzend hat man Schwefelblüthe gefunden.

Zweite Abtheilung des Lagers (Polyhalitregion). Das in dieser 200 Fuß mächtigen Schicht auftretende Steinsalz ist mehr derb, aber unreiner, als in der vorigen Abtheilung, mit leicht löslichen Salzverbindungen gemischt, nimmt nach und nach Chlormagnesium auf und der schwefelsaure Kalk ist durch Aufnahme von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Talkerde in Polyhalit übergegangen. Die Anhydritschnüre der unteren Abtheilung sind demnach hier durch Polyhalitschnüre vertreten, meist stärker als jene (1 bis $1^1/_4$ Zoll), aber denselben Charakter tragend.

Die chemische Untersuchung des Staßfurter Polyhalits ergab:

3,49	Chlornatrium (zufälliger Bestandtheil),		
42,64	schwefelsaure Kalkerde	= 2 Aequivalent,	
19,76	„ Talkerde	= 1,05	„
27,90	„ Kali	= 1,02	„
5,75	Wasser	= 2,04	„

also übereinstimmend mit dem krystallisirten Polyhalit, dessen Formel zu

$$2(CaO . SO_3) + MgO . SO_3 + KO . SO_3 + 2 HO$$

angenommen wird.

Dritte Abtheilung (Kieseritregion). In unregelmäßigen Abständen wechsellagern Steinsalzbänke mit zoll- bis fußstarken Bänken von Kieserit, einem von Reichard dem Präsidenten der k. Leop.-Carol. Akademie zu Ehren so benannten Minerale, welches aus

87,1 schwefelsaurer Talkerde und
12,9 Wasser

besteht und die Formel $MgO . SO_3 + HO$ hat. Es schließt immer etwas Chlormagnesium und Kochsalz als Gemengtheile in sich ein, hat ein specifisches Gewicht von 2,517, ist amorph, weißlich grau, durchscheinend und an der Luft trübe werdend, weil es das Bestreben hat, sich in Bittersalz umzusetzen. Mit Wasser behandelt, gestaltet es sich vor seiner Auflösung wie Kalkerdehydrat und löst sich schließlich mit 40,90 Theilen in 100 Gewichtstheilen Wasser bei $18^3/_4$° C. langsam unter fortwährender Bewegung in mehreren Tagen auf.

Beim Uebergange aus der Polyhalitregion finden sich einzelne Bänke, welche eigenthümlich genug mit Kieserit und Carnallit verbunden aus

30,5 Anhydrit,
25,1 Kieserit und
44,4 Carnallit

bestehen, so daß man sie bei der Homogenität der Masse als aus 3 Aeq. Anhydrit + 2 Aeq. Kieserit + 1 Aeq. Carnallit zusammengesetzt betrachten könnte. Weiter hinauf findet sich neben Steinsalz aber nur Kieserit mit dünnen Bänken von Carnallit und beim Uebergange in die obere Region schieben sich stärkere Bänke von Carnallit ein. — Im großen Durchschnitt möchte diese Abtheilung als zusammengesetzt zu betrachten sein, aus

65 Th. Kochsalz
17 „ Kieserit,
13 „ Carnallit,
3 „ Chlormagnesiumhydrat,
2 „ Anhydrit.

Obere Abtheilung (Carnallitregion). Es finden sich in dieser Lage zwar noch Bänke von Steinsalz und Kieserit, der vorwiegende Bestandtheil ist aber Carnallit (Kaliummagnesiumchlorür — $KCl + 2 MgCl + 12 HO$). Im reinen Zustande ist derselbe ungefärbt, wasserklar, krystallinisch in grobkörnigen Aggregaten, zeigt muschligen Bruch, hat 1,615 spec. Gewicht und besteht aus

	Rose.	v. Oesten.	Schwerdt.
Chlormagnesium	31,46	30,51	36,03
Chlorkalium	24,27	24,27	27,41
Chlornatrium	5,10	4,55	0,23
Chlorcalcium	2,62	3,01	—
Schwefelsaurem Kalk	0,84	1,26	1,14
Eisenoxyd	0,14	0,14	—
Wasser	35,57	36,26	36,33

Meistens ist er durch mikroskopische Schuppen von Eisenglimmer roth gefärbt. Der Carnallit ist dasjenige Kalisalz, welches zur Zeit von Staßfurt der Industrie in größter Menge geboten wird.

Das Lager wird nicht von einer homogenen Salzmasse ausgefüllt, sondern die einzelnen Salze haben sich in ziemlicher Reinheit mit scharfer Begrenzung neben einander gruppirt und bilden eine Reihenfolge mehr oder weniger starker, buntgefärbter Schichten; der Kieserit mit seiner weißlich grauen Farbe, das Steinsalz dunkel gefärbt und der Carnallit in den verschiedensten Farben, vom Wasserhellen, Hellrothen, durch alle Nüancen bis zum Braunrothen hindurchgehend.

Neben diesen drei Salzen, welche die Hauptbestandtheile des Lagers bilden, so daß diese Abtheilung als aus

55 Proc.	Carnallit,
25 „	Kochsalz,
16 „	Kieserit und
4 „	Chlormagnesiumhydrat

zusammengesetzt angesehen werden kann, kommen hier noch folgende Mineralien vor:

a) Eisenglimmer, auch Eisenoxydhydrat, als färbende Substanz des Carnallits in unendlich dünnen Schuppen, welche unter dem Mikroskope als glänzend gelb, roth und braun gefärbte sechsseitige oder rhomboidale Tafeln erscheinen. Neben Eisenglimmer finden sich im Carnallit Bergkrystall, Borazit, urweltliche Luftblasen und organische Gewebe.

b) Sylvin (Schätzellit, Hövellit, Leopoldit, KCl, nesterweise in den Kieseriten, woraus er sich in ganz reinen Stücken bis zu 5 Pfd. Schwere ausschlagen läßt. Bisher nur außer in kleinen Quantitäten im Steinsalze von Berchtesgaden und Hallein als vulcanisches Sublimat des Vesuvs bekannt. Dem Steinsalze sehr ähnlich, von 2,025 spec. Gew.

c) Tachhydrit, von Rammelsberg seiner Zerfließlichkeit wegen so benannt, unter allen in Staßfurt vorkommenden Salzen das leichtlöslichste, zieht leicht Feuchtigkeit an, bekommt ein mattes Ansehen und zerfließt bald in Berührung mit der Luft.

Seiner Zusammensetzung nach =

Calcium	7,46
Magnesium	9,51
Chlor	40,34
Wasser	42,69

ist der Tachhydrit dem Carnallit ganz ähnlich, nur wird das Kalium durch Calcium ersetzt, so daß die Formel =

$$CaCl + 2\,MgCl + 12\,HO$$

wird. Er hat ein specifisches Gewicht von 1,671, ist im frischen Zustande durchscheinend, von wachs- bis honiggelber Farbe und zeigt nach zwei Richtungen spaltbares, krystallinisches Gefüge. Er wird in dünnen Lagen mit Carnalliten und Kieseriten verwachsen in den obersten Schichten der obersten Abtheilung gefunden; sein Vorkommen ist nicht häufig.

d) Boracit (Staßfurtit), in Knollen von mikroskopischer bis Kopfgröße vereinzelt in der obersten Abtheilung; feinkörnig bis dicht, von ebenem oder splittrigem Bruch, 2,667 spec. Gew. und mit seiner schneeweißen Farbe der Kreide sehr ähnlich. Er enthält nach Bischof in 100 Theilen 89,39 borsaure Talkerde und 10,61 Chlormagnesium, hat demgemäß die Formel:

$$2\,(3\,MgO\,.\,4\,BO_3) + MgCl$$

und wäre als Lüneburger Boracit mit dimorpher Form anzusehen, der zuweilen von Chlormagnesiumhydrat verunreinigt wird. Hydroboracit findet sich äußerst selten vereinzelt in Nestern ziemlich an der Grenze der Anhydrit- und Polyhalitregion von der Zusammensetzung $2\,(CaO\,.\,MgO)\,.\,3\,BO_3 + 12\,HO$.

e) Kainit, im Hangenden der Kalisalze über dem Carnallit gefunden, farblos, gelblich bis röthlich, Härte 2,5, spec. Gew. 2,131, hier und da deutlich Krystallisationen zeigend, leicht in kaltem und heißem Wasser auflöslich und von folgender Zusammensetzung:

	Graf.	Reichardt.
Kalium	17,83	14,27
Natrium	2,96	4,37
Kalk	0,15	—
Magnesia	14,78	14,76
Schwefelsäure	28,09	30,00
Chlor	19,69	18,56
Wasser	18,52	—
Rückstand	—	0,22

entsprechend der Formel:

$$5\,[(MgO\,.\,CaO)\,.\,SO_3] + 4\,[(K\,.\,Na)\,Cl] + 15\,HO.$$

f) Schönit, nach dem Berggeschwornen Schöne in Leopoldshall benannt, auf dem Kainit krustenförmig aufsitzend, unlöslich in kaltem Alkohol, nach Reichardt von folgender Zusammensetzung:

Kali	22,815	23,285
Magnesia	11,564	10,405
Chlor	0,812	0,277
Schwefelsäure	38,519	39,738
Wasser	26,290	26,868

entsprechend der Formel $KO\,.\,SO_3 + MgO\,.\,SO_3 + 6\,HO$.

Der Kainit und Schönit liefern ein werthvolles Düngemittel.

In den Staßfurter Steinsalzlagern ist bis jetzt weder Lithium noch Jod gefunden, dagegen enthält dasselbe Spuren von Cäsium, Rubidium, sowie Brom. Letzteres findet sich bis zu $^1/_2$ Proc. in Salzlösungen, welche an einigen Punkten des Salzwerkes herabtröpfeln und nach Korn enthalten:

Chlormagnesium	24,370
Chlornatrium	3,691
Brommagnesium	0,581
Chlorcalcium	0,427
Schwefelsaure Kalkerde	1,517
„ Talkerde	0,031
Wasser	69,383
	100,000

Die Erklärung für die Entstehung des Staßfurter Steinsalzlagers suchten Bischof und Reichardt mit vollem Rechte in Beispielen der noch heute fortdauernden Bildung von Salzlagern und in Erscheinungen des Siedeprocesses der Salinen. Die Producte des Lagers stimmen nahezu mit denen überein, welche Usiglio beim allmäligen Verdunsten des Meerwassers erhielt (Liebig's Jahresb. 1849. S. 643). Verwerflich ist die Ansicht, nach welcher das ganze Steinsalzlager als der einstige Inhalt eines abgeschlossenen Meeres anzusehen wäre, der sich bei allmäliger Verdunstung des Wassers abgeschieden (da nach dem Salzgehalte des heutigen Weltmeeres, wobei 1 Cubikfuß Meerwasser eine dichte Salzschicht von $^1/_5$ Zoll abscheidet, jenes Meer 62000 Fuß Tiefe gehabt haben müßte) und in naturgemäßerer Weise das fragliche Salzlager als der Absatz eines Beckens zu betrachten, welchem das Material zur Ablagerung durch Salzbäche aus umliegenden Salzgebirgen oder durch Canäle aus dem großen Ocean zugeführt wurde.

Der Bergbau geht bis jetzt nur in 2 Feldern um: in der Steinsalzpartie und in der Abtheilung der Kalisalze. Auf den preußischen Werken ist das Lager bis zu 160 Lachter Tiefe durch die bereits oben genannten, 10 Lachter von einander abstehenden zwei Schächte aufgeschlossen, von denen der eine (der v. d.

Heydt-Schacht) als Fahr- und Pumpenschacht, der andere (der v. Manteuffel-Schacht) lediglich zur Förderung benutzt wird. Beide sind behuf der Wasserhaltung durch 6 Querschläge mit einander verbunden, an die sich zum Theil noch Sumpfstrecken anschließen.

Der Abbau, von hangenden und liegenden Schachtquerschlägen aus eröffnet, wird im Steinsalzmittel durch 60 Lachter von einander abstehende streichende Strecken vorgerichtet und durch den Betrieb von Quervörtern ausgeführt, denen man früher 4 Lachter Höhe und Weite, gegenwärtig 11 Lachter Weite und 4 Lachter Höhe giebt. Zwischen diesen Abbauörtern bleiben 3, resp. 6 Lachter starke Pfeiler stehen. In den Kalisalzen geschieht der Abbau ebenfalls durch Pfeilerbau der beschriebenen Art, die Abbauörter erhalten 4 Lachter Weite und Höhe und nur 15 Lachter Länge, die Zwischenpfeiler 3 Lachter Stärke.

Die Förderung auf den Strecken geschieht auf Schienenwegen in $12\frac{1}{2}$ Ctnr. haltenden Wagen. Im Schachte werden 2 Wagen mit 25 Ctnr. Füllung in einem Etagenkorbe auf ein Mal durch eine 130-pferdige Fördermaschine gehoben.

Die Fahrung der Belegschaft findet in dem v. d. Heydt-Schachte durch eine 12-pferdige Maschine auf dem Seile Statt. Der Fahrkorb ist mit Fangvorrichtung (System White u. Grant) und Schutzdach versehen.

Die Wetter fallen in dem Förderschachte ein, durchziehen die Grubenbaue und werden durch den Fahr- und Kunstschacht wieder ausgeführt.

Die Wasserhaltung wird durch eine 200-pferdige direct und einfach wirkende Hochdruckmaschine beschafft. Die Zuflüsse, welche sich in den verschiedenen Sumpfstrecken, namentlich in dem $33\frac{3}{4}$ Lachter tiefen Querschlage ansammeln, belaufen sich überhaupt auf 13 Cubikfuß pro Minute. Die Hauptzugänge können noch in einem $33\frac{3}{4}$ Lachter tiefen Hülfsschachte durch eine 16-pferdige Maschine zu Sumpfe gehalten werden.

Die zu Tage geförderten Salze werden entweder in Stücken oder im gemahlenen Zustande abgesetzt. Im letzteren Falle werden sie durch Mühlen (am zweckmäßigsten in Form der Kaffeemühlen) von verschiedenem Korn zerkleint und zur vollständigen Ueberführung in Mehlform auf horizontale Steingänge gebracht.

Außer kleineren Maschinen zur Speisung von 12 Dampfkesseln sind zur Förderung, Wasserhaltung, Aufbereitung und zum Mahlen der Salze überhaupt 9 Dampfmaschinen mit zusammen 470 Pferdekräften im Betriebe.

Im Jahre 1864 wurden von den preußischen und anhaltischen Werken 2,299295 Ctnr. Rohkalisalze, entsprechend 306000 Ctnr. Chlorkalium, hauptsächlich zur Salpeterfabrikation geliefert, außer mannigfachen anderen Mengen für sonstige Zwecke, z. B. für die Landwirthschaft und Alaunfabrikation.

Im Jahre 1865 sind gefördert auf den anhaltischen Werken 1,124772 Ctnr. Kalisalze und auf den preußischen Werken 740000 Ctnr. Kali- und Kieseritsalze.

Chlorkalium (Digestivsalz), KCl, mit 52,5 Kalium und 47,5 Chlor.

Vorkommen. Das Chlorkalium findet sich im Steinreich (Staßfurter Abraumsalze, namentlich Carnallit, natürliche Soda, Meerwasser, Salzsoolen) und im Pflanzenreiche (Asche der Binnenland-, Strand- und Seepflanzen, Schlämpe).

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung in wasserhellen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, welche bei kochsalzähnlichem Geschmack heftig decrepitiren, wenn sie über 100° C. hinaus erhitzt werden. Bei Rothglühhitze schmilzt dasselbe und verflüchtigt sich bei Zutritt von Luft, namentlich Zugluft in weißen Dämpfen, weshalb man Pflanzenaschen behuf der Analyse bei zu hoher Temperatur oder in einer mit Zuglöchern versehenen Muffel nicht darstellen darf. Auch bei der analytischen Bestimmung des Kalis als Chlorkalium ist hierauf Rücksicht zu nehmen, indem z. B. Chlorkalium beim Erhitzen von der schwachen Rothgluth bis zum Schmelzen fast $\frac{1}{2}$ Proc. an Gewicht verlor. Sind in letzterem Falle Wasserdämpfe anwesend, z. B. durch das in der Flamme erzeugte Wasser entstanden, so wird das Chlorkalium partiell zersetzt und enthält Aetzkali. Das Chlorkalium ist in der Hitze flüchtiger als Chlornatrium; weit feuerbeständiger sind kohlensaures und noch mehr schwefelsaures Kali, welches letztere Weißgluth verträgt. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 29,2 Th., bei 12° 32 Th. und bei 100° 59,4 Th. Eine bei 15° gesättigte Lösung enthält 25 und bei 110° gesättigt 37,2 Proc. Chlorkalium. Der Siedpunkt einer wäßrigen Lösung mit 10 Proc. liegt bei 101,1, mit 20 Proc. bei 103,4, mit 50 Proc. bei 107 und mit 60 Proc. bei 108,4° C. Löst man gepulvertes Chlorkalium in dem vierfachen Wasser, so tritt eine Temperaturerniedrigung von 11,4° C., bei Kochsalz nur von 1,9° C. ein*). Wenig löslich in Alkohol, viel weniger löslich in verdünnter Salzsäure als in Wasser. Festes Kochsalz zu einer gesättigten Chlorkaliumlösung hinzugefügt, löst sich nach Karsten unter Abscheidung von Chlorkalium, bis sich der Gehalt beider Salze in der Lösung bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen hat. Chlorkalium löst sich in einer gesättigten Lösung von Kalisalpeter, wobei sich bis zu einer gewissen Grenze letzterer ausscheidet; bei Anwendung von Natronsalpeter scheidet sich nichts aus. Löslich in gesättigter Kalisulphatlösung unter theilweiser Fällung von letzterem. Behandelt man ein Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali mit Wasser, so lösen 100 Th. davon bei 15,8° 2,3 Th. Kalisulphat und 27,9 Th. Chlorkalium; letzteres löst sich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurer Magnesia unter Bildung von schwefelsaurem Kali. Chlorkalium wird nach Baumhauer von Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Kali theilweise zersetzt. Von einem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird ersteres zuerst von Salpetersäure zerlegt und letzteres erst angegriffen, nachdem das Kalisalz vollständig zersetzt ist.

Darstellung des Chlorkaliums. Man erhält dasselbe unter Anderm als Nebenproduct in der Unter-

*) Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodkalium in Lösungen nach v. Hauer in Erdmann's J. Bd. 98, S. 145.

lauge bei der **Seifenbereitung** (s. **Seife**), bei der **Jodgewinnung** (s. **Jod**) aus Varec und Kelp. Analysen von Kelp (**Wagner's** Jahresber. 1860, S. 180) weisen nach **Lamont** und **Wallace** einen Gehalt an Chlorkalium bis über 40 Proc. nach; bei der Kochsalzbereitung aus **Meerwasser** und **Salzsoolen** in den Mutterlaugen (s. **Kochsalz** im Artikel **Natrium**); bei der Potaschenbereitung aus **Melasseschlämpe** (s. **Potasche**) und bei der **Salpeterraffination** (s. **salpetersaures Kali**) 2c. Neuerdings werden ungeheure Mengen von Chlorkalium aus dem **Carnallit der Staßfurter Abraumsalze** (S. 474) gewonnen und soll hierüber im Nachfolgenden weiter die Rede sein.

1) **Chlorkalium aus Carnallit.** Der aus der Grube geförderte Carnallit wird entweder in Stücken angewendet oder zuvor in Mühlen von 0,40 Meter Durchmesser, den Kaffeemühlen ähnlich, zerkleint, dann wegen seiner Zerfließlichkeit rasch in geschlossenen Kasten, nachdem beim Einpacken Proben genommen, nach den benachbarten Fabriken geschafft. Den Proben zufolge enthielten die im Jahre 1864 angelieferten 2,500000 Ctnr. Kalisalze (Carnallit) durchschnittlich

Chlorkalium	17,5 (15 bis 20)
Chlornatrium	22,0
Chlormagnesium	23,5
Schwefelsaure Magnesia	9,0
Wasser	28,0

Im Jahre 1863 betrugen die Selbstkosten pr. Ctnr. Carnallit 3 Sh. 6 P. bis 4 Sh.

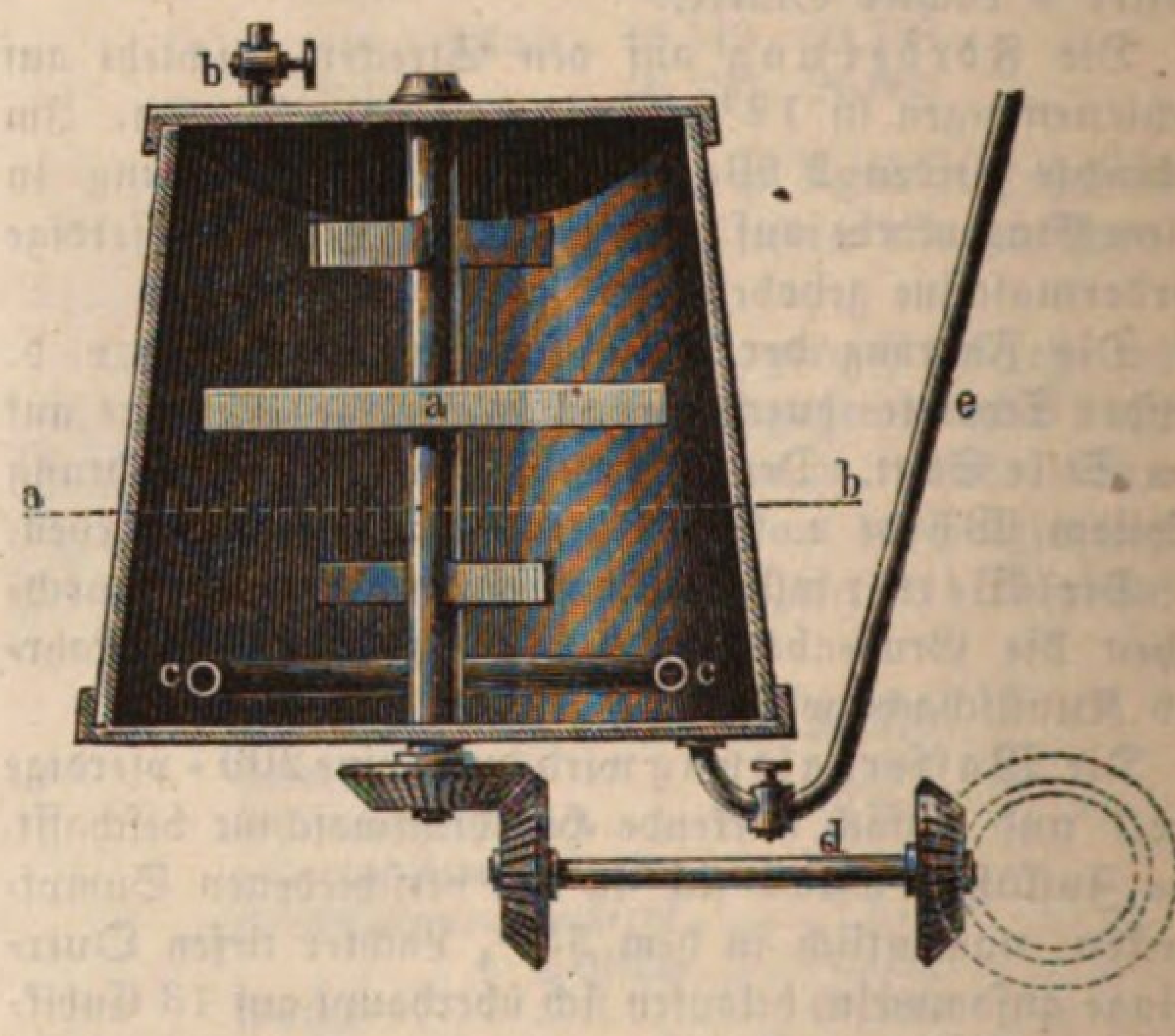
Die erste Fabrik zur Ausbeutung des Carnallits in nachstehender Weise begründete 1861 Dr. **Grüneberg** in Staßfurt, nachdem vorher Dr. **Frank** nach einer patentirten Methode (Glühen des Carnallits mit Wasserdampf, um das Chlormagnesium zu zersetzen, Auflösen und Eindampfen) gearbeitet, welche sich aber nicht bewährt hat.

Die Gewinnung des Chlorkaliums basirt auf der verschiedenen Löslichkeit desselben und der anwesenden Natron- und Magnesiasalze in Wasser. Man löst den Carnallit in heißem Wasser auf und verdampft die Lösung zur Krystallisation, wobei hauptsächlich Chlorkalium auskrystallisirt; mit den Mutterlaugen wird derselbe Proceß mehrmals wiederholt. Man arbeitet dabei nach zwei verschiedenen Principien. Nach dem einen (in der Fabrik von **Grüneberg**) strebt man eine Ersparung an Apparaten und Geräthschaften, schnelle Arbeit und große Production an, wobei man aber größere Mühe mit der Reinigung der Producte hat und viel und reiche Nebenproducte und Abfälle erhält. Nach dem anderen Princip (Fabrik von **Douglas**) sucht man mit sehr regelmäßiger Arbeit ein möglichst reines Product bei thunlichst vollständiger Ausnutzung des Rohmaterials zu erzielen und erhält weniger und ärmere Abgänge und Nebenproducte. Die Einrichtungskosten sind hierbei höher und man braucht bei minderer Production mehr Brennmaterial. So lange man die Nebenproducte nicht vortheilhaft verwenden konnte, waren Vortheil und Nachtheil beider Methoden nahe gleich; neuerdings aber hat sich deren Werth sehr gesteigert und es wird deshalb die erstere Methode die zweite verdrängen.

Die Abscheidung des Chlorkaliums erfordert nachstehende Operationen:

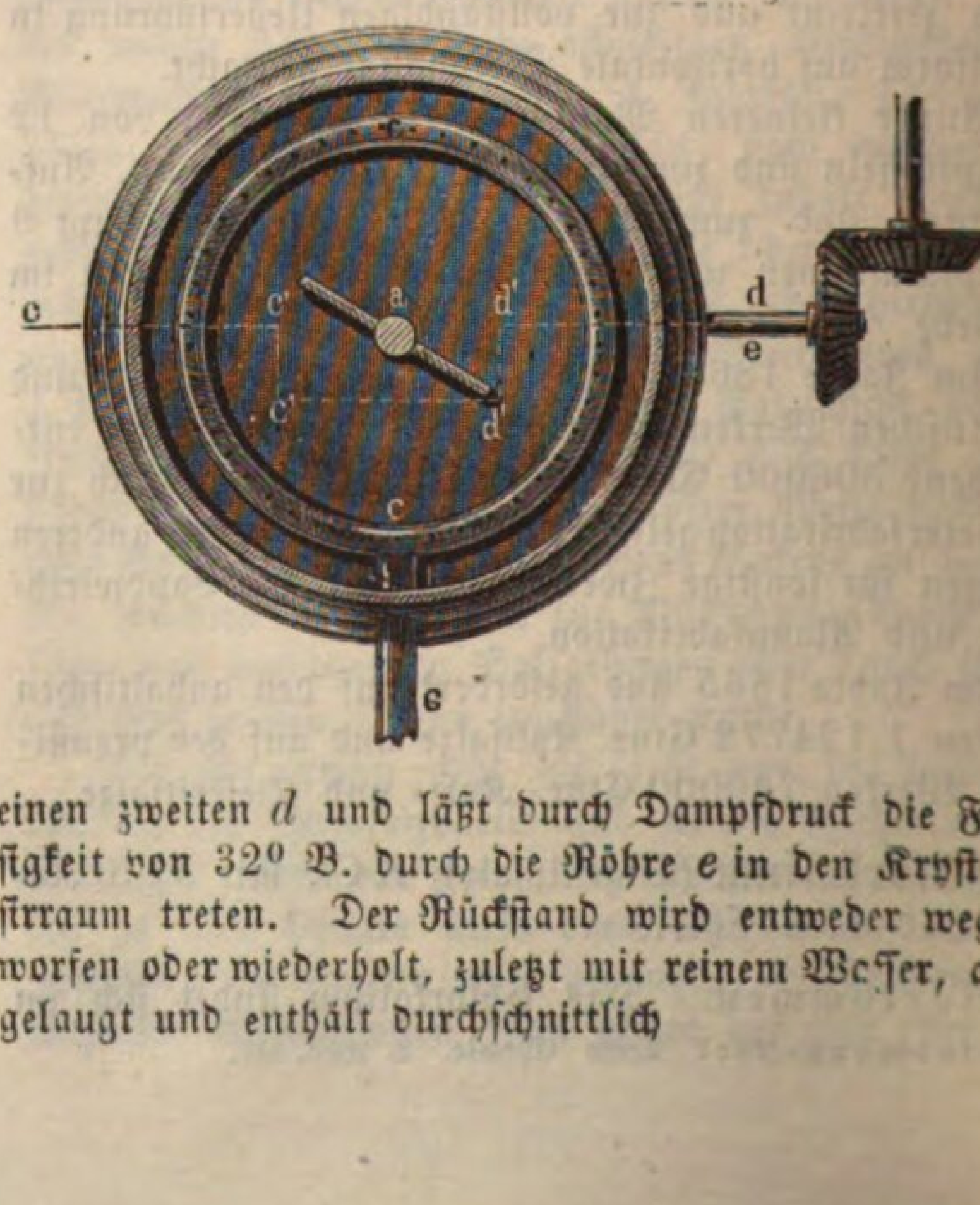
a) **Auflösung des Carnallits.** Der Carnallit wird in 3 Th. Waschwasser der folgenden Operation, welches viel Chlornatrium und wenig Chlorkalium enthält, in Bütten übergossen und durch eine ringförmige, mit vielen Löchern versehene Röhre im Innern Wasserdampf von 120° C. zugeführt. Auf **Grüneberg's** Hütte faßt die 6 Fuß hohe und 4 Fuß weite Bütte 2,5 Tonnen à 20 Ctnr. Carnallit, ist offen und das Umrühren des in Stücken vorhandenen Salzes geschieht durch einen Arbeiter; auf **Douglas'** Hütte dagegen faßt das Lösegefäß (Fig. 953 u. 954) 20 Tonnen gemahlenes Salz und das Rühren geschieht durch einen eisernen

Fig. 953.



Rechen *a*. Zum Zusammenhalten der Wärme wird der Bottich bedeckt und ein Hahn *b* gestattet den Wasserdämpfen den Austritt. *c* Dampfrohr. Nach dreistündiger Einwirkung des Dampfes läßt man die Flüssigkeit sich zwei Tage lang klären, schließt den Hahn *b*, öffnet

Fig. 954.



einen zweiten *d* und läßt durch Dampfdruck die Flüssigkeit von 32° B. durch die Röhre *e* in den Krystallisirraum treten. Der Rückstand wird entweder weggeworfen oder wiederholt, zuletzt mit reinem Wasser, ausgelaugt und enthält durchschnittlich

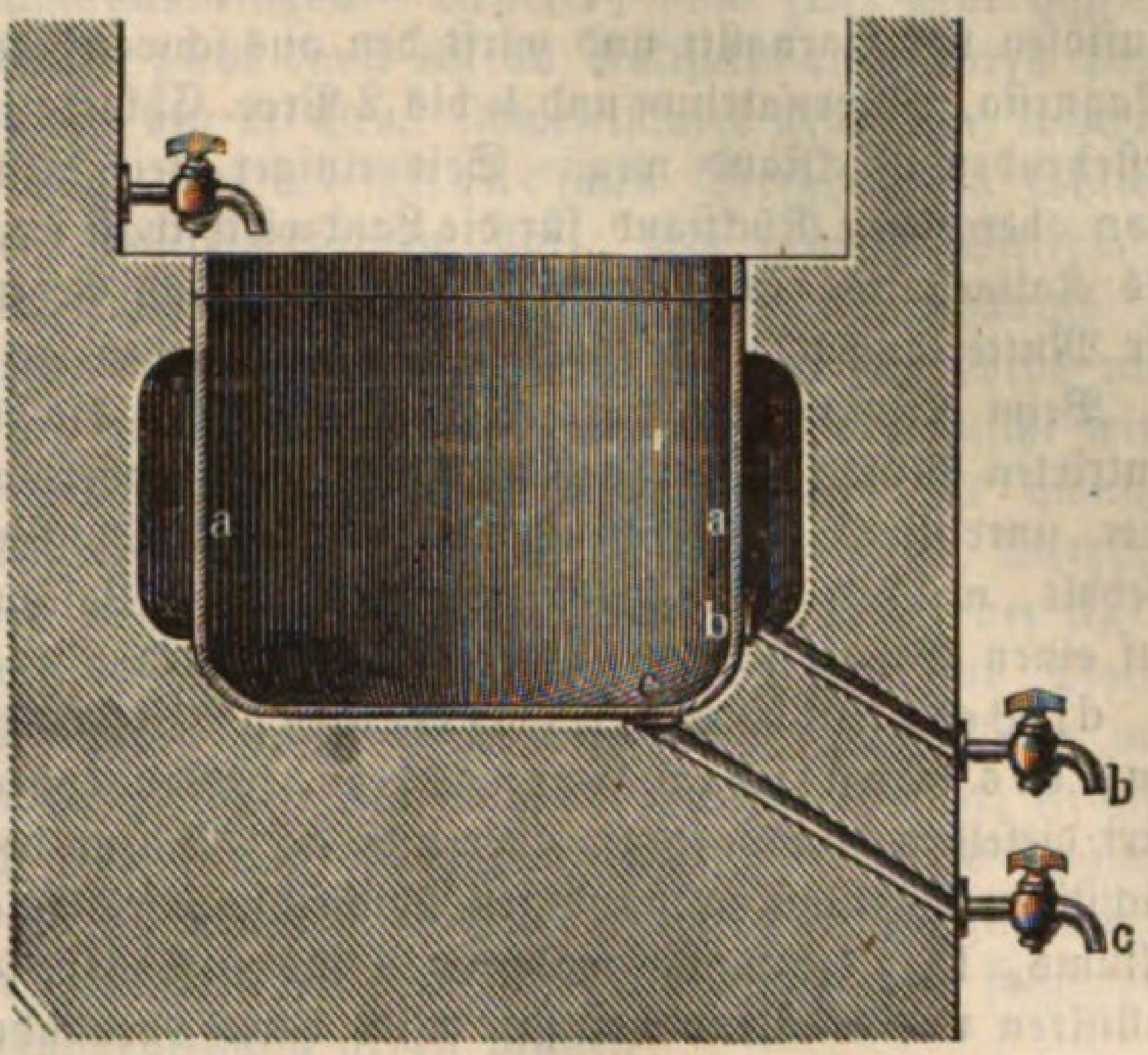
	Bischof.	Grüneberg.
Schwefelsaure Magnesia mit etwas schwefelsaurem Kalk	33,9	30 b. 35
Chlornatrium	54,1	50 b. 55
Chlorkalium	3,1	5
Chlormagnesium	3,0	5
Wasser	5,6	5
Unlösliches	0,3	—

Neuerdings benutzt man den Rückstand auf Glaubersalz, indem man ihn mit Wasser von 40° C. auszieht und die Lösung während der Nacht der kalten Luft aussetzt. Namentlich im Winter scheidet sich Glaubersalz aus; die Mutterlaugen werden weggeworfen. Im Jahre 1864/65 erhielt man kaum 15000 Ctnr. krystallisirtes Glaubersalz, welches nach der Entwässerung eben so theuer kommt (1 Ctnr. 25 bis 30 Gr.), wie dasjenige aus Kochsalz und Schwefelsäure, so daß sich die Erwartungen, die man von diesem Fabrikationszweig hegte, kaum bewähren werden*).

b) Krystallisation und Waschen der Krystalle. Die Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium und sehr geringe Mengen von schwefelsaurer Magnesia enthaltende heiße gesättigte Lösung wird bei Grüneberg in wenig tiefen und weiten Gefäßen von Holz oder Blech, bei Douglas in cylindrischen Kufen von 1 bis 1,20 Meter Durchmesser und 1,50 bis 1,90 Meter Höhe abgekühlt, wobei hauptsächlich Krystalle von Chlorkalium, gemengt mit wenig Chlornatrium und stark mit Chlormagnesium imprägnirt, anschießen. Das Bodengut ist unreiner als das Seitengut und enthält nur 55 bis 60 Proc. Chlorkalium, während letzteres 70 Proc. hält. Nach 4 Tagen ist die Krystallisation in den größeren Gefäßen auf Douglas' Hütte beendigt, auf Grüneberg's Hütte in den flachen Kufen früher; auch fallen in letzteren die Krystalle feiner aus und sind in diesem Zustande zur Umwandlung in schwefelsaures Kali geeigneter, dagegen etwas unreiner und in Folge dessen ein längeres Waschen erfordernd. Nachdem die Mutterlauge aus den Krystallisirfässern in eine Vorrathsbütte oder gleich in die Siedepfanne übergeführt, bringt man die Krystalle in einen blechernen Kasten mit geneigter Sohle, läßt etwa 1 Stunde Wasser darauf stehen und zieht dasselbe durch einen Hahn am Boden ins Mutterlaugenbassin ab. Das Seitengut ist jetzt auf Douglas' Hütte schon auf 80 Proc. Chlorkaliumgehalt angereichert, das Bodengut muß nochmals gewaschen werden; auf Grüneberg's Hütte bedarf das unreinere Salz sämmtlich einer zwei- bis dreimaligen Waschung. Seltener reichert man das Salz auf 85 bis 87 Proc. an.

c) Behandlung der ersten Mutterlaugen. Dieselben werden behuf weiterer Krystallisation in Siedepfannen mit freier Feuerung oder mit Dampfheizung ausgeführt. In ersterem Falle erhitzt man z. B. in Grüneberg's Fabrik zwei kleine Kessel von Blech von 2 Cbm. Inhalt; auf anderen Hütten concentrirt man die Laugen in Kesseln von 6 bis 8 Meter und dampft sie dann in solchen von etwa 16 Meter bei freier Feuerung ein. Als Brennmaterial dient entweder Lignit oder ein Gemenge davon mit $^1/_{13}$ bis $^1/_{10}$ Steinkohlen. Die Tonne von ersterem kostet 5,7 Frcs., von letzterem 16 Frcs. Man heizt nicht den Boden der Kessel, sondern nur die Wände (Fig. 955) bei a; trotz dieser Vorsicht muß immer gerührt werden, damit sich die Krystalle nicht an den Wänden absetzen. Man dampft

Fig. 955.

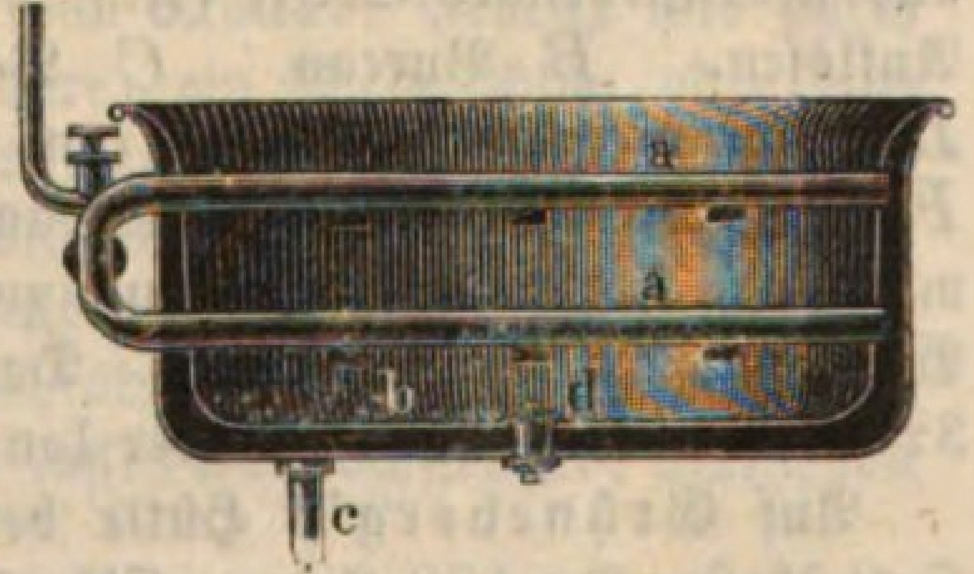


die Laugen während etwa 50 Stunden bis auf $^2/_3$ ihres Volums, auf etwa 33° B. ab, ersetzt das verdampfte Wasser durch bereits mittelst der abgehenden Flamme concentrirte Mutterlauge und spart bei dieser Combination beträchtlich an Brennmaterial. 1 Kilogr. Kohlengemisch verdampft 15,15 Kilogr. Wasser. Hierauf läßt man die angereicherte Lauge durch den Hahn b in Krystallisirgefäße und durch c das während der Concentration abgeschiedene Salz ab, welches 60 bis 65 Proc. Chlornatrium, 6 Proc. Chlorkalium und 30 Proc. eines aus $KO.SO_3 + 2MgO.SO_3 + 5HO$ bestehenden Doppelsalzes enthält.

Bei Dampffeuerung leitet man, um die Kosten für das Umrühren mit der Hand zu vermeiden, Dampf durch ein System von vier der langen Seite der Pfanne parallelen Röhren a (Fig. 956 u. 957), welcher alsdann in den doppelten Boden b tritt, von wo er durch c ins Freie gelangt. Die Concentration auf die obige

Fig. 956. Fig. 957.





Stärke geht hierbei rascher; ein Kessel mit 5 Cbm. Inhalt ist nach $3^3/_4$ bis 4 Stunden fertig. Das sich abscheidende Salz, welches nur noch 3 Proc. Chlorkalium enthält, läßt man zuletzt in den unteren Boden der Pfanne durch d ab.

Die Vergleichung beider Methoden der Heizung ist schwierig; die Ersparung von Handarbeit bei letzterer

*) Wagner's Jahresber. 1865, S. 288.

wird durch den größeren Brennmaterialverbrauch ausgeglichen. Der relative Werth hängt hauptsächlich von der letzten Behandlung des niedergeschlagenen Salzes ab. Beim Waschen desselben mit Wasser zieht man neben Chlornatrium etwa $^2/_3$ des darin enthaltenen Chlorkaliums aus, benutzt die erhaltene Lauge zum Auflösen von Carnallit und wirft den aus schwefelsaurer Magnesia, Chlornatrium und 1 bis 2 Proc. Chlorkalium bestehenden Rückstand weg. Seit einiger Zeit benutzt man aber diesen Rückstand für die Landwirthschaft wegen des Kaligehalts, und in diesem Falle ist das Erhitzen der Mutterlaugen durch freies Feuer vorzuziehen.

Beim Krystallisiren durch Abkühlung geben die concentrirten Mutterlaugen neben solchen neuen abermals, aber unreineres Chlorkalium mit 50 bis 60 Proc. Gehalt, welches durch zwei- bis dreimalige Waschung auf einen Gehalt von 80 Proc. gebracht wird.

d) Behandlung der zweiten Mutterlaugen und des künstlichen Carnallits. Man concentrirt dieselben wie vorhin, aber auf 35° B. zur demnächstigen möglichst vollständigen Abscheidung des Chlorkaliums, läßt die Lauge während 4 bis 5 Tagen krystallisiren und erhält dabei fast alles darin vorhandene Chlorkalium, aber in Gestalt von schönen Krystallen künstlichen Carnallits. Die erfolgenden Mutterlaugen mit $^1/_2$ bis 1 Proc. Chlorkalium werden abgesetzt. Der künstliche Carnallit wird wie der natürliche behandelt, nur geht bei seiner Reinheit die Arbeit viel rascher. Man löst während 3 Stunden 3 Tonnen Salz in kleinen Kesseln auf, läßt 2 Stunden klären und dann krystallisiren, wobei ein sehr reines, 85 bis 90 Proc. enthaltendes Chlorkalium mit nur Chlormagnesium und sehr wenig Chlornatrium erfolgt. Dasselbe wird nicht weiter angereichert. Die Mutterlaugen enthalten nach Bischof:

Schwefelsaure Magnesia	2,5
Chlornatrium	0,2
Chlorkalium	2,3
Chlormagnesium	30,2
Wasser	64,8

Man beabsichtigt aus denselben Magnesiasalze darzustellen.

e) Trocknen des Chlorkaliums. Nach dem Waschen wird das Chlorkalium rasch getrocknet und zwar entweder (Grüneberg's Fabrik) in einem Reverberirofen bei wirklicher Calcinirhitze oder auf einer metallischen Unterlage in einer durch Röhren geheizten Kammer, in welcher die Verbrennungsproducte von Lignit circuliren. In Douglas' Fabrik trocknet man auf letztere Weise in 24 Stunden 6 Tonnen Salz mit 600 Kilogr. Lignit. Nach dem Trocknen wird das Salz gestoßen, gesiebt, in Tonnen von 500 Kilogr. Inhalt verpackt und mit einem garantirten Gehalte von 80 Proc. Chlorkalium abgegeben. Nach einer Analyse von A. Frank enthielt gutes Salz:

Chlorkalium	86,14
Chlornatrium	10,94
Schwefelsaure Magnesia ...	0,26
Unlösliches	0,45
Wasser	4,29
	102,08

f) Die ökonomischen Verhältnisse bei der Carnallitverarbeitung gehen aus folgender Uebersicht hervor:

	Engl. Hütte 1863.	Grüneberg's Hütte 1864.	Douglas' Hütte 1864.
Kosten der ersten Anlage	160000 Frcs.	—	200000 Frcs.
Täglich verarbeiteter Carnallit ...	40 Tonnen	50 Tonnen	40 Tonnen
Arbeiterzahl	36	45	40
Lösungskessel	2 große	13 kleine	2 gr. u. 1 kl.
Krystallisirgefäße	36	70	60 bis 70
Verbrauch an Lignit täglich	12 T.	40 T.	—
„ „ Steinkohlen täglich .	1 „	—	—
Concentrationskessel	2 große	8 kleine u. 1 Cisterne	2 gr. mit dir. Feuer, 1 mit Dampf u. 1 Cisterne
Trockenvorrichtungen	—	1 Reverberirofen	1 Kammer
Verlust	40 Proc.	33 bis 38 Proc.	33 bis 34 Proc.

Die Einrichtung von Douglas' Hütte ergiebt sich aus nebenstehender Skizze (Fig. 958). *A* Raum zum Auflösen. *B* Bureau. *C* Verdampfungspfannen. *D* Laboratorium. *E* Raum zum Stoßen und Packen. *F* Stall. *G* Generator. *H* Dampfkessel. *K* Pfanne mit freier Feuerung. *L* Raum zum Krystallisiren und Waschen. *S* Trockenraum. Das Hauptgebäude ist 32 Meter breit und 68 Meter lang.

Auf Grüneberg's Hütte betrugen in 1864 die Selbstkosten für 100 Kilogr. Chlorkalium mit 80 Proc. 31,60 Frcs., der Verkaufspreis in 1863 an 40 Frcs., 1865 nur 33 Frcs. und später wegen Ueberproduction noch weniger. Man berechnet im Handel den Preis des Chlorkaliums stets auf 80 Proc., weil man incl. Verlust zu 1 Ctnr. Kalisalpeter etwa 80 Pfd. Chlorkalium braucht. Preis pr. Ctnr. Chlorkalium Ende 1865 nur $2^1/_4$ bis $2^1/_2$ Thlr.

Die Fabrik von Vorster und Grüneberg benutzt auch Kieserit (S. 477) und stellt durch Zusammenbringen seines Gehalts an schwefelsaurer Magnesia mit Chlorkalium Chlormagnesium und als Hauptproduct schwefelsaures Kali dar.

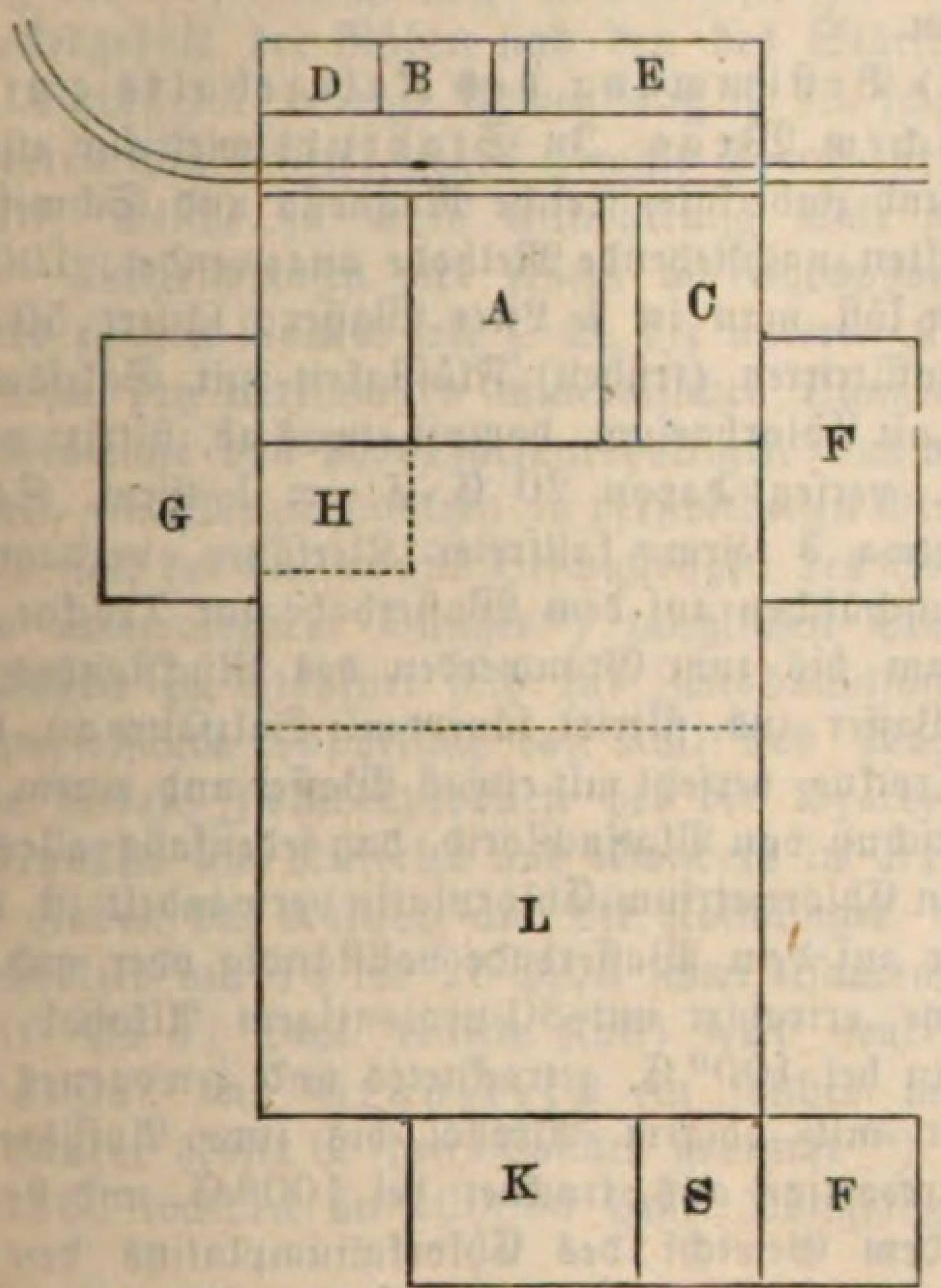
2) Chlorkalium aus Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen. Das von Balard*) vorgeschlagene und von Merle**) verbesserte Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus dem Meerwasser besteht darin, daß man die Mutterlauge der Salzgärten von 28° B., welche schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium, Chlornatrium und Chlorkalium enthält, durch den Carré'schen Eisapparat (S. 124) leitet und bis zu — 15° C. abkühlt, bei welcher Temperatur sich Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia

*) Amtl. Bericht über die Industrieausst. in London 1851, Berlin 1853, Bd. I, S. 282.

**) Wagner's Jahresber. 1863, S. 279.

in Chlormagnesium und auskrystallisirendes schwefelsaures Natron umsetzen. Die in einer Centrifugalmaschine von Mutterlauge befreiten Krystalle werden in

Fig. 958.



einem Reverberirofen getrocknet. Die auf 36° B. concentrirte Mutterlauge setzt viel feines Kochsalz ab und giebt beim Erkaltenlassen ein Doppelsalz von Chlormagnesium-Chlorkalium (Carnallit), aus welchem beim Uebergießen mit dem halben Gewicht Wasser alles Chlormagnesium und nur etwa $\frac{1}{4}$ Chlorkalium gelöst wird. Die in der Siedpfanne weiter behandelte Lauge giebt ziemlich reines Chlorkalium mit etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an fremden Salzen. 1 Cbm. Lauge von 28° B., aus 25 Cbm. Meerwasser erfolgt, liefert 40 Kilogr. wasserfreies schwefelsaures Natron, 120 Kilogr. raffinirtes Kochsalz und 10 Kilogr. Chlorkalium.

Dieses Verfahren ist nach Balard*) neuerdings durch das folgende ersetzt: Man läßt, z. B. in den Salinen der Camargue, die Mutterlauge in den Salzgärten sich concentriren und daraus drei Salze absetzen, bei 32° B. Seesalz, zwischen 32 bis 35° B. gemischtes Salz (Sel mixte), aus gleichen Theilen Kochsalz und Bittersalz bestehend, und zwischen 35 bis 37° B. Sommersalz (Sel d'été), welches noch Koch- und Bittersalz und das Kali theils als Schönit ($KO.SO_3 + MgO.SO_3 + 6HO$, S. 480), theils als Carnallit ($KCl.MgCl + 12HO$, S. 478) enthält. Die Lösung des gemischten Salzes wird in der Frostmaschine auf Glaubersalz benutzt, das Sommersalz in Wasser von 90 bis 100° C. gelöst und abgekühlt, wobei sich die Hälfte des Kalis als Kainit (S. 479) abscheidet. Die neben Carnallit noch Kochsalz und Bittersalz enthaltende Mutterlauge liefert beim Abkühlen noch Glaubersalz und durch Abdampfen der Flüssigkeit unter Zusatz von Chlormagnesium einer früheren Operation, alles Kali als Carnallit, aus welchem in obiger Art (S. 483) das Chlorkalium abgeschieden wird. Auf diese Weise kann man aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Kali 55 Proc. als Schönit und 45 Proc. als Chlorkalium ausbringen. Ersterer, noch zwei Mal umkrystallisirt, giebt dann ein an Kalisulphat reicheres Product mit nur 20 Proc. schwefelsaurer Magnesia, welches sich nach dem Le Blanc'schen Verfahren in kohlensaures Kali überführen läßt. Ein gewisser Bittersalzgehalt scheint dabei eher vortheilhaft als schädlich zu wirken, indem die Magnesia die Rohpotasche porös und leichter auslaugbar macht. Die erzeugte Potasche wird wegen Abwesenheit eines Natrongehalts für manche Industriezweige, z. B. in der Glasfabrikation, Vorzüge haben und es wird bei dem großen Bedürfniß der Agricultur an Kalisalzen möglich sein, daß das Meer-Chlorkalium neben dem Staßfurter Chlorkalium auf dem französischen Markte wird bestehen können. Frankreich liefert nach Rohart jährlich 700000 Tonnen Meersalz, welche 13 Proc. Kali- und Magnesiasalze oder rund 100000 Tonnen dieser Salze von folgender Zusammensetzung geben können:

Seesalz	13,70
Chlormagnesium	18,20
Schwefelsaures Kali	25,80
Schwefelsaure Magnesia	12,40
Feuchtigkeit	29,90
	100,00

mit einem Gehalt von

13,932000 Kilogr. Kali und
9,840720 „ Magnesia.

Prüfung des Chlorkaliums. Chemisch reines Chlorkalium, wie es durch Neutralisiren von reinem kohlensauren Kali mit Salzsäure und Verdampfen der Lösung zu Krystallen oder durch wiederholtes Umkrystallisiren des gewöhnlichen Salzes entsteht, kommt selten zur Anwendung; für die meisten Zwecke genügt das Salz des Handels, welches (wohl damit absichtlich verfälscht) Kochsalz und schwefelsaure Alkalisalze beigemengt enthalten kann. Das officinelle Salz muß eine farblose Lösung geben, in welcher weder durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, noch durch kohlensaures Alkali (Erden und alkalische Erden) und durch Barytsalze (Schwefelsäure) ein Niederschlag oder eine Trübung entstehen darf, während saures weinsaures Natron einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein giebt. Ein Kochsalzgehalt färbt die Löthrohrflamme gelb.

Zur Prüfung des Chlorkaliums auf seinen Procent-, Chlor- oder Kaligehalt lassen sich nachstehende Methoden anwenden.

1) Der Procentgehalt an Chlorkalium kann direct ermittelt werden:

a) Bei ganz reinem Salz auf aräometrischem Wege nach folgender Tabelle von Schiff:

bei 17,5° C.	Proc. an Chlorkal.	bei 17,5° C.	Proc. an Chlorkal.
1,0062	1	1,0319	5
1,0025	2	1,0385	6
1,0189	3	1,0451	7
1,0254	4	1,0518	8

*) Wagner's Jahresber. 1865, S. 296.

bei 17,5° C.	Proc. an Chlorkal.	bei 17,5° C.	Proc. an Chlorkal.
1,0586	9	1,1152	17
1,0655	10	1,1225	18
1,0725	11	1,1298	19
1,0795	12	1,1372	20
1,0866	13	1,1446	21
1,0937	14	1,1521	22
1,1008	15	1,1597	23
1,1080	16	1,1673	24

b) Bei kochsalzhaltigem Salz durch Gay-Lussac's Abkühlungsprobe, für technische Zwecke bei Abwesenheit sonstiger Salze hinreichend genau. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Chlorkaliums, bei seiner Auflösung in Wasser eine große Menge Wärme zu binden, während Chlornatrium die Temperatur des Wassers nur wenig erniedrigt. 50 Grm. Chlorkalium veranlassen beim Lösen in 200 C.-C. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine Temperaturerniedrigung von 11,4° C., während dieselbe Menge Kochsalz das Wasser nur um 1,9° C. abkühlt. Werden demnach 50 Grm. des zu prüfenden Salzes in 200 C.-C. Wasser von 18° C. gelöst und sänke das zum Umrühren gebrauchte Thermometer bis auf 7,6° C., so hätte man chemisch reines Chlorkalium; sänke es aber nur auf 16,1° C., so hätte man reines Chlornatrium. Ein Gemenge von beiden Salzen wird daher eine zwischen beiden Extremen liegende Temperaturerniedrigung hervorbringen und hiernach läßt sich der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium berechnen.

Nennt man die Menge des in 50 Grm. des Gemenges enthaltenen Chlorkaliums x, so wird die durch dasselbe hervorgebrachte Temperaturerniedrigung sein:

$$\frac{11,4}{50} \cdot x + \frac{1,9}{50} (50 - x).$$

Bezeichnet man die beobachtete Temperaturdifferenz mit t, so ist

$$\frac{11,4}{50} \cdot x + \frac{1,9}{50} (50 - x) = t, \text{ daher } x = \frac{(50\,t - 1,9)}{9,5}.$$

Wäre nun die Temperatur des Wassers vor dem Versuche 18° und stände das Thermometer auf 12°, so hat man

$$x = \frac{50\,(6 - 1,9)}{9,5} = 21,58 \text{ Grm. Chlorkalium in}$$

50 Grm. Salz = 43,16 Proc. von ersterem.

c) Durch Bestimmung des Chlorgehalts mittelst Titrirens in einem Kochsalz (nicht andere Salze) enthaltenden Probirgut. Diese Methode von Anthon (Dingler's Journ. 161, 286) gründet sich darauf, daß Chlorkalium 47,4 und Chlornatrium 60,41 Proc. Chlor enthält, und somit aus der Bestimmung der Chlormenge der Gehalt an letzterem zu ermitteln ist. Zum Titriren des Chlors dient eine Zehntel-Normalsilberlösung, d. h. eine neutrale Auflösung von 10,797 Grm. reinem Silber in Salpetersäure, mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt. Zur Prüfung des Salzes erhitzt man dieses zur Rothgluth, wägt gleich nach dem Abkühlen 2,71 Grm. ab, löst in der acht- bis zehnfachen Menge destillirten Wassers, verdünnt bis auf 40 C.-C., pipettirt 4 C.-C., fügt zu der vollkommen neutralen Lösung 5 bis 6 Tropfen neutrales chromsaures Kali und läßt aus einer in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ C.-C. getheilten Bürette so lange Silberlösung eintröpfeln, bis der letzte Tropfen die vom gebildeten Chlorsilber getrübte Lösung ganz schwach, aber bleibend röthlich (von chromsaurem Silberoxyd) färbt. Jeder Mehrverbrauch als 0,1 C.-C. Silberlösung entspricht 1 Proc. Chlornatrium im Chlorkalium.

2) Bestimmung des Kaligehalts auf analytischem Wege. In Staßfurt wird für alle Roherze und Fabrikate, welche Magnesia und Schwefelsäure enthalten, nachstehende Methode angewendet: 100 Grm. davon löst man in 1 Liter Wasser, säuert 50 C.-C. der unfiltrirten (trüben) Flüssigkeit mit Salzsäure an, fällt mit Chlorbarium, dampft etwas ab, filtrirt auf 100 C.-C., versetzt davon 20 C.-C. = 1 Grm. Substanz mit etwa 3 Grm. kalifreier Kleesäure, verdampft im Platinschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne, glüht langsam bis zum Grauwerden des Rückstandes, zieht mit Wasser aus, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, versetzt mit etwas Wasser und einem solchen Ueberschuß von Platinchlorid, daß jedenfalls alles Kochsalz in Chlornatrium-Chlorplatin verwandelt ist, dampft wieder auf dem Wasserbade vollständig oder nahezu zur Trockne, extrahirt mit 80-procentigem Alkohol, filtrirt auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit obigem Alkohol bis zum Aufhören der Silberreaction aus, trocknet bei 100° C. und berechnet aus dem Gewicht des Chlorkaliumplatins den Kali- und daraus den Chlorkaliumgehalt. Bei dem gewöhnlichen Fabrikat, hochprocentigem Chlorkalium, kann man gleich mit Salzsäure und Platinchlorid eindampfen. — Esselen und Staß*) bestimmen das Kali mittelst sauren weinsauren Natrons und Kali.

Anwendung des Chlorkaliums. Dasselbe dient zur Erzeugung von Kältemischungen (S. 123), zur Fabrikation von Alaun (I. 84), von Kalisalpeter (siehe diesen) aus Natronsalpeter, von Potasche (siehe diese), des chlorsauren Kalis (siehe dieses) und in neuerer Zeit besonders als Düngematerial (Bd. II. S. 87). Hierzu werden von Staßfurt (S. 487) aus sogenanntes Kalisalz (rohes schwefelsaures Kali), der Absatz vom Concentriren der Mutterlaugen, und Kalidünger aus Kieserit in den Handel gegeben. Diese Producte haben nach Fuchs nachstehende Zusammensetzung:

	Kalisalz.	Kalidünger.
Schwefelsaures Kali	20	24
Schwefelsaure Magnesia	15	15
Chlornatrium	55	15
Schwefelsaurer Kalk	—	21
Thon, Eisenoxyd, Kieselsäure	—	25
Wasser	10	—

Während das Chlornatrium gegen den Ackerboden indifferent ist, kann es doch dadurch nützlich wirken, daß dasselbe phosphorsauren Kalk und Magnesiasalze löslich macht. Magnesiasalze (nicht Chlormagnesium) im Dünger sind vortheilhaft und treten in die Constitution einer großen Anzahl Vegetabilien ein, vorzüglich in die Körner (Cerealien, Taback). Außerdem fixiren sie aus animalischem Dünger das Ammoniak.

*) Chem. Centralbl. 1864, S. 1006.

Weit wirksamer sind die Kalisalze in Verbindung mit Guano, welche von manchen Pflanzen in großer Menge aufgenommen werden, z. B. von Taback, Rüben, Weinstock, Kartoffeln, Rübsamen und in minderem Grade von Cerealien. Das Kali begünstigt sehr die Bildung der Kohlenwasserstoffe in den Pflanzen, erhöht den Zuckergehalt der Rüben und den des Stärkmehls in den Kartoffeln. Seine Anwendung ist ein schnelles und sicheres Hülfsmittel gegen gewisse Krankheiten der Pflanzen, welche zu ihrer Entwicklung Kali nöthig haben. Ausgenommen bei einem an Phosphorsäure besonders reichen Boden, wie z. B. der unteren Kreide, erhält man den wirksamsten mineralischen Dünger aus einem Gemenge von phosphorsäurehaltigen Substanzen und Kali- und Magnesiasalzen in verschiedenen Verhältnissen je nach der Cultur und Beschaffenheit des Bodens. Die zu mineralischem Dünger*) tauglichen Producte der Industrie zu Staßfurt sind zur Zeit hauptsächlich: das schwefelsaure Doppelsalz von Kali und Magnesia und die beiden Zwischenproducte bei der Bearbeitung des Carnallits und Kieserits und besonders in Grüneberg's Fabrik das Kalisalz und der Kalidünger. Statt des Kalisalzes mit 18 bis 20 Proc. schwefelsaurem Kali (oder 10 bis 11 Proc. reinem Kali) wird neuerdings von Vorster und Grüneberg ein solches mit 25 Proc. reinem Kali in den Handel gebracht**). Im Jahre 1865 wurden an 100000 Ctnr. Düngsalze verkauft.

Jodkalium, KJ mit 23,95 Kalium und 76,05 Jod.

Eigenschaften. Das Jodkalium krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in schönen großen würfelförmigen, gewöhnlich undurchsichtigen Krystallen. Bei einem Gehalt der Flüssigkeit an freiem Jod bilden sich zuweilen Octaeder. Bei 2,9 bis 3,0 spec. Gew. und scharf salzigem Geschmack löst sich das reine, an der Luft nicht feucht werdende Salz unter bedeutender Abkühlung in Wasser und zwar nach Baup und Gay-Lussac 1 Th.

in 0,735	Th.	Wasser	von	12,5°
„ 0,709	„	„	„	16
„ 0,700	„	„	„	18
„ 0,450	„	„	„	120

Der Siedpunkt der gesättigten Lösung liegt bei letzterer Temperatur. Nach H. Schiff enthält bei 21° eine wäßrige Lösung von

1,0380	spec.	Gew.	5,005	Proc.	Salz
1,0789	„	„	10,01	„	„
1,1232	„	„	15,01	„	„
1,1713	„	„	20,02	„	„
1,2786	„	„	30,02	„	„
1,4829	„	„	45,04	„	„

Nach Baup löslich in 5,5 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gew. bei 12,5° und in 39 bis 40 Th. absolutem Alkohol von 13,5° C.; eine heiße Lösung setzt bei der Abkühlung in Nadeln krystallisirtes Salz ab. Unlöslich in starker Essigsäure. Chlorwasser, rothe Salpetersäure, salpetrige Säure, concentrirte Schwefelsäure, auch Ozon zersetzen das Jodkalium unter Abscheidung von Jod, welches beim Freiwerden Stärkekleister bläut und Chloroform und Schwefelkohlenstoff violettroth färbt. Eine gesättigte wäßrige Lösung des Salzes nimmt so viel Jod auf, daß KJ_3 mit schwarzbrauner Farbe entsteht, welches beim Verdünnen unter Abscheidung von Jod in KJ_2 übergeht. Letzteres entsteht auch gleich, wenn man Jod in einer verdünnteren Lösung von Jodkalium löst. Beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen scheidet sich aus beiden Lösungen das aufgelöste Jod aus.

Jodkalium schmilzt bei schwacher Rothgluth, erstarrt zu einer krystallinischen perlglänzenden Masse von muschligem Bruch und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, namentlich bei Luftzutritt in weißen Dämpfen.

Darstellung. Dieselbe kann geschehen:

1) Mittelst Aetzkalis und Jods. Ein Hauptbedingniß bei dieser Fabrikationsmethode, welche von allen die beste ist und eine centnerweise Gewinnung des Salzes mit Leichtigkeit zuläßt, ist eine absolute Reinheit der Materialien und namentlich der Kalisalze, da eine Abscheidung von fremden Salzen aus dem Jodkalium äußerst schwierig, indem das Jodkalium zu leicht löslich ist. Man thut daher am besten, von dem zweifach kohlensauren Kali auszugehen, da dieses leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann und seine Darstellung mit nur geringen Kosten verbunden ist. Das getrocknete Salz wird in einem reinen eisernen Kessel so lange gelinde erhitzt, bis es beim Umrühren kein knisterndes Geräusch mehr vernehmen läßt und vollkommen undurchsichtig geworden, — ein Beweis, daß das Salz in einfach kohlensaures Kali verwandelt ist. Dieses wird in dem Kessel selbst in seinem zehnfachen Gewicht destillirten Wassers gelöst, zum Sieden gebracht und so lange mit kleinen Mengen von mit destillirtem Wasser gelöschtem Kalk vermischt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Säure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Der Kessel wird darauf bedeckt, der Kalk wird sich bald abgesetzt haben; man zieht dann mit einem Heber die klare Lauge ab, rührt den Kalk nochmals mit Wasser an, kocht ihn damit auf, nach dem Klären hebert man die Lauge wieder ab und wäscht den Kalk so lange, als dieser noch wesentliche Mengen von Kali abgiebt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun, nachdem man den Bodensatz entfernt hat, wieder in den Kessel gebracht und darin concentrirt. Nach dem cubischen Inhalte des Kessels bestimmt man die Menge der darin vorhandenen Lauge, nimmt eine Probe davon und prüft sie auf ihren Gehalt an Kali mittelst einer titrirten Säure. Hiernach berechnet man die Quantität des erforderlichen Jods, wägt dieses ab und entfernt erst dann das Feuer von dem Kessel. Das Jod wird in kleinen Portionen in die siedend heiße Lauge getragen, man hat dabei keine Verflüchtigung des Jods zu befürchten, denn die Joddämpfe würden im Augenblick ihrer Entstehung von dem Kali absorbirt werden. Die Flüssigkeit enthält dann Jodkalium und jodsaures Kali, denn:

$$\underbrace{6\,KO}_{\text{Kali.}} + \underbrace{6\,J}_{\text{Jod.}} = \underbrace{5\,KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{KO.JO_5}_{\text{Jods. Kali.}}$$

*) Ueber mineralische Düngmittel und deren Analyse: Rivot-Remelé, Mineralchemie, Bd. II, S. 3.

**) Wagner's Jahresber. 1865, S. 290.

Das jodsaure Kali muß in Jodkalium verwandelt werden; man hat dazu verschiedene Wege. Nach dem ältesten Verfahren verdampfte man zur Trockne und glühte den Rückstand, dieses hat aber einen großen Nachtheil, denn das jodsaure Kali verknistert beim Glühen sehr stark, so daß ein Theil der Salzmasse umhergeschleudert wird, wodurch Verluste entstehen. Besser ist es, die Flüssigkeit mit reiner Kohle zur Trockne zu verdampfen und dann zu glühen, wobei die Zersetzung vollkommen ruhig vor sich geht, indem der Sauerstoff des jodsauren Kalis Kohlensäure bildet:

$$\underbrace{5KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{KO.JO_5}_{\text{Jods. Kali.}} + \underbrace{3C}_{\text{Kohle.}} = \underbrace{6KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{3CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Als Kohle kann man nicht die rohe Holzkohle anwenden, da diese durch ihren Aschengehalt fremde Salze hinzubringen würde, man wählt deshalb stark ausgeglühten Kienruß oder mit Säuren ausgezogene Holz- oder Thierkohle. Man findet meistens angegeben, man müsse auf 10 Th. Jod 1 Th. Kohle nehmen, dieses Verhältniß ist aber offenbar zu hoch, denn nach obiger Formel sind auf 6 Aeq. Jod nur 3 Aeq. Kohle, oder auf 1 Aeq. Jod = 126 Th. $\frac{1}{2}$ Aeq. Kohle = 3 Th. erforderlich; nimmt man daher $\frac{1}{20}$ Kohle, so wird man immer noch eine doppelt so große Quantität anwenden, als nöthig ist. Die geringere Quantität Kohle bietet bei der Fabrikation den Vortheil, daß man um so weniger auszuwaschen braucht. Die Feinheit der Vertheilung der Kohle muß dann aber die Quantität ersetzen.

Der mit Kohle eingetrocknete Rückstand wird in einen eisernen Kessel getragen und darin bei aufgelegtem Deckel zum Glühen erhitzt. Die Zersetzung geht zwar schon bei nicht sehr hoher Temperatur vor sich, doch erhitzt man der Sicherheit halber bis zum Schmelzen des Salzes und schöpft die Masse mit einem eisernen Löffel aus, sobald sie flüssig geworden ist. Das Jodkalium verflüchtigt sich, wenn man es bei Luftzutritt lange im Glühen erhält, deshalb hält man den Kessel während des Glühens mit einem Deckel verschlossen und öffnet ihn nur, wenn dieses unbedingt nöthig ist.

Nach dem Erkalten löst man das Salz in möglichst wenig Wasser, filtrirt von dem Rest der unverbrannten Kohle ab, wäscht diese mit Wasser vollständig aus und verdunstet die Lauge so weit, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Läßt man sie dann an einem mäßig warmen Orte stehen, so setzen sich Krystalle ab, die bei freiwilliger Verdunstung der Lösung bedeutend wachsen.

Als Modification dieses Verfahrens ist ein bloßes Glühen des ursprünglichen, jodsaures Kali enthaltenden Salzes empfohlen, wobei dasselbe unter Sauerstoffverlust ebenfalls in Jodkalium übergeht. Es bedarf aber dazu eines lange anhaltenden schwachen Glühens, und es erfolgt wegen Verflüchtigung von Jod aus der zersetzten Jodsäure ein alkalisch reagirendes Product. Nur wenn bei Behandlung sehr concentrirter Aetzkalilauge mit Jod sich krystallinisch körniges jodsaures Kali abscheiden sollte, so glüht man dasselbe wohl für sich ohne Kohle zur Vermeidung einer zu energischen Reaction, beim Eindampfen der Lauge bleibenden Rück- . Bei Zerlegung der Jodsäure durch Schwefelwasserstoff ($KO.JO_5 + 6HS = KJ + 6HO + 6S$) erhält man stets ein schwefelsaures Kali enthaltendes Product.

2) Mittelst kohlensauren Kalis und Jodwasserstoffsäure. Letztere (S. 427), gewöhnlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Jod versetztes Wasser erhalten, wird mit reinem, aus Weingeist bereitetem kohlensauren Kali so weit neutralisirt, daß noch etwas saure Recation bleibt, und die Lösung verdampft, zuletzt bei mäßig hoher Temperatur, wobei das Jodkalium auskrystallisirt. Dieses Verfahren, wegen des Arbeitens mit Schwefelwasserstoff unbequemer, als das vorige, wird seltener im Großen angewendet.

3) Mittelst Eisenjodürs und kohlensauren Kalis. Nach Baup bringt man 3 Th. Jod in Wasser vertheilt mit 1 Th. Eisenfeile zusammen, nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit grün geworden und alles Jod in Eisenjodür verwandelt. Dieses filtrirt man von dem ungelöst gebliebenen Eisen ab, erhitzt zum Kochen und setzt so viel kohlensaures Kali hinzu, bis die Flüssigkeit rothes Lackmuspapier ganz schwach blau färbt. Eisenjodür und kohlensaures Kali zersetzen sich dabei in Jodkalium und unlösliches kohlensaures Eisenoxydul. Dieses wird ausgewaschen und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Das kohlensaure Eisenoxydul absorbirt dabei Sauerstoff aus der Luft, giebt Kohlensäure ab und verwandelt sich schließlich in Eisenoxydhydrat, welches als solches verwerthet werden kann. Der Niederschlag ist sehr voluminös und erfordert daher viel Wasser zum Auswaschen, wodurch man äußerst verdünnte Jodkaliumlösungen erhält oder auch leicht einen Theil des Jods durch unvollkommenes Auswaschen verliert. Dieses Verfahren ist daher nicht zu empfehlen. Besser ist es, das Eisenjodür auf dieselbe Weise darzustellen und in der filtrirten Flüssigkeit noch 1 Th. Jod aufzulösen; man hat dann auf 3 Aeq. Eisen 4 Aeq. Jod. Vermischt man diese Lösung in einem Glasgefäß oder einer Porzellanschale (nicht im eisernen Kessel) mit kohlensaurem Kali und erhitzt dann zum Sieden, so erhält man einen schwarzen, dichten, krystallinischen Niederschlag von Eisenoxydoxydul:

$$\underbrace{Fe_3J_4}_{\text{Jodeisen.}} + \underbrace{4KO}_{\text{Kali.}} = \underbrace{4KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{Fe_3O_4 \text{ oder } FeO.Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxydoxydul.}}$$

Dieser läßt sich leicht und vollständig auswaschen.

Liebig änderte diese Darstellungsweise etwas ab. Statt die letzte Menge Jod im Eisenjodür zu lösen, was nur langsam und unter Mithülfe von Wärme geschieht, löst er es in Aetzkalilauge und verwendet diese zur Fällung. Der Niederschlag ist anfangs voluminös, nach 24stündigem Stehen verdichtet er sich aber zu schwarzem Eisenoxydoxydul.

Man hat vorgeschlagen, statt des Eisens Zink anzuwenden, dieses hat aber durchaus keine Vorzüge, da das kohlensaure Zinkoxyd ebenso schwer zu waschen ist, wie das kohlensaure Eisenoxydul.

4) Mittelst Jodcalciums und schwefelsauren Kalis. Die hierher gehörigen Methoden weichen hauptsächlich nach dem zur Darstellung des ersteren gewählten Verfahren ab. Pettenkofer (Polyt. Centralbl. 1862, S. 494) übergießt 1 Unze

Phosphor in einer Porzellanschale mit 36 Unzen heißem Wasser und trägt in die Flüssigkeit unter stetem Umrühren so lange fein geriebenes Jod ($13\frac{1}{2}$ Unzen) ein, als sich dieses noch farblos löst. Die Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure enthaltende Lösung wird vom Bodensatz abgegossen, dieser ausgewaschen, die Flüssigkeit mit aus 8 Unzen gebranntem Kalk bereiteter Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zersetzt, durch Leinwand gegossen, der Rückstand von phosphorsaurem und phosphorigsaurem Kalk mit überschüssigem Kalkhydrat ausgewaschen, die Jodcalcium enthaltende Flüssigkeit mit einer noch heißen Lösung von 9 Unzen krystallisirtem schwefelsauren Kali in 48 Unzen Wasser versetzt, das Gemenge 6 Stunden stehen gelassen, durch Leinwand gegossen, der gipshaltige Rückstand ausgewaschen und ausgepreßt, die klare Flüssigkeit auf etwa 1 Liter eingedampft, mit einer Lösung von reinem kohlensauren Kali so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht, nach einigem Stehen desselben filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Man erhält gegen 13 Unzen Krystalle und aus der zur Trockne verdampften Mutterlauge noch $3\frac{1}{2}$ Unzen Jodkalium. Bei diesem etwas kostspieligen Verfahren gewinnt man Phosphorsäure als Nebenproduct. — Hesse zerlegt Eisenjodür durch Kalkmilch behuf Darstellung von Jodcalcium; Wagner (Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1862, S. 235) trägt Jod in ein mit Wasser zu einem Brei angerührtes Gemenge von schwefligsaurem Kalk und Kalkhydrat ($CaO \cdot SO_2 + CaO \cdot HO + J = CaO \cdot SO_3 + CaJ + HO$) und zersetzt die Lösung des Jodcalciums mit einer äquivalenten Menge schwefelsaurem Kali. Geiger neutralisirt Jodwasserstoffsäure mit gepulvertem Marmor, fügt ein äquivalentes Gewicht heißer Lösung von schwefelsaurem Kali hinzu, digerirt 12 bis 24 Stunden, filtrirt, dampft ab, fügt ein gleiches bis doppeltes Volum alkoholisirten Weingeist hinzu, filtrirt dadurch gefällten schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Kali ab und dampft zur Krystallisation ab. Außer den angegebenen sind noch eine Menge Methoden zur Darstellung von Jodcalcium empfohlen. (Wagner's Jahresber. über d. Fortschr. d. chem. Technologie 1862, S. 257.)

Statt des Jodcalciums kann man auch Jodbarium anwenden. Man trägt z. B. nach Mohr in eine 16 Th. Jod und 72 bis 82 Th. Wasser enthaltende Porzellanschale gepulvertes kohlehaltiges Schwefelbarium (Bd. I. 112) so lange ein, bis die sich anfangs braun färbende Flüssigkeit auch beim Umrühren farblos bleibt ($BaS + J = BaJ + S$). Sodann kocht man die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde mit 11 Th. gepulvertem schwefelsauren Kali, filtrirt, süßt den Rückstand von schwefelsaurem Baryt aus, dampft die Lauge zur Krystallisation ein, läßt die Krystalle in einem Trichter abtropfen und an einem warmen Orte trocknen.

Prüfung des Jodkaliums. In der Lösung des Jodkaliums giebt salpetersaures Silberoxyd einen gelben, in Ammoniak blasser werdenden und nur ganz wenig löslichen, aber in Cyankalium leicht löslichen Niederschlag. Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul erzeugt in verdünnten Lösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium 2c.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- oder Salpetersäure kaum löslich. Ein Gemisch von 1 Th. Kupfervitriol und $2\frac{1}{2}$ Th. Eisenvitriol fällt schmutzig weißes Kupferjodür (Cu_2J), die ähnlichen Brom- und Chlorverbindungen werden durch das Reagens nicht präcipitirt. Quecksilberchlorid fällt rothes Quecksilberjodid. Das Verhalten des aus dem Jodkalium abgeschiedenen Jods zu Stärkekleister, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist bereits (S. 494) erwähnt. Jodkalium mit einer kupferoxydhaltigen Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr erhitzt, färbt die Flamme schön smaragdgrün.

Das Jodkalium des Handels kommt häufig mit fremden Salzen, als: einfach oder doppelt kohlensaurem, schwefelsaurem und jodsaurem Kali, namentlich aber mit Chlorkalium verunreinigt vor. Die Unreinigkeiten rühren meist von den Rohmaterialien her und sind bei der Darstellung nicht zersetzt worden, seltener sind sie absichtlich beigemengt; doch führt Muspratt an, das englische Jodkalium enthalte häufig Verfälschungen von 70 bis 80 Procent. Alkalische Reaction und Brausen mit verdünnter Schwefelsäure deuten auf kohlensaures Kali, blaue Färbung des Stärkekleisters bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf jodsaures Kali, weißer Niederschlag mit Chlorbarium und verdünnter Salzsäure auf schwefelsaures Kali. Chlorkalium ergiebt sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, Umschütteln des gelblich weißen flockigen Niederschlages mit großem Ueberschuß von Ammoniak, Filtriren und Ausscheiden von weißem käsigen Chlorsilber (nicht zu verwechseln mit krystallinischem jodsauren Silberoxyd) beim Uebersättigen des Filtrats mit Salpetersäure. Schwefelalkalimetalle bräunen in Folge einer Schwefelwasserstoffentwicklung befeuchtetes Bleizuckerpapier, wenn man dasselbe in einem Reagensglase über die mit verdünnter Schwefelsäure übergossene Salzlösung hält.

Von der quantitativen Ermittlung des Jodkaliumgehalts aus dem darin enthaltenen Jod auf gewichts- und maßanalytischem Wege war bereits (S. 438) die Rede. Ein für technische Zwecke hinreichend genaues, rascher zum Ziele führendes Verfahren ist von Marofeau in Anwendung gebracht. Dasselbe gründet sich darauf, daß 1 Aeq. Jodkalium sich mit 1 Aeq. Quecksilberchlorid zu Chlorkalium und Quecksilberjodid zersetzt und daß dieses Quecksilberjodid mit 1 Aeq. Jodkalium eine lösliche Verbindung eingeht. Vermischt man daher 1 Aeq. Quecksilberchlorid oder 135,5 Th. mit 2 Aeq. Jodkalium oder 330 Th., so wird man, wenn das Jodkalium rein war, eine vollkommen wasserhelle Lösung erhalten, während bei einem unreinen Salze ein scharlachrother Niederschlag entstehen wird. Man bereitet sich zu dem Zweck eine Lösung von 13,55 Grm. Quecksilberchlorid und füllt diese mit Wasser zu einem Liter auf; dann wägt man 3,3 Grm. des zu prüfenden Jodkaliums ab und löst es in Wasser. Mit einer in 100 Cubik-Centimeter getheilten Bürette giebt man nun so viel von der Quecksilberlösung hinzu, bis ein Niederschlag oder eine rothe Trübung entsteht, die beim Umschütteln nicht wieder verschwindet. Bei che-

misch reinem Jodkalium wird die Flüssigkeit selbst auf Zusatz von 100 C.-C. Quecksilberlösung klar bleiben; ist das Salz aber mit anderen Substanzen vermischt, so giebt die Anzahl der verbrauchten C.-C. den Procentgehalt an.

Anwendung des Jodkaliums. Der bei weitem größte Theil des Jods wird in dieser Form gebraucht, namentlich in der Photographie und Pharmacie. Das in letzterer angewendete Jodkalium muß von Chlorkalium völlig frei sein.

Bromkalium, KBr mit 32,17 Kalium und 67,83 Brom. Kommt ähnlich wie Jodkalium vor, findet sich außerdem im Staßfurter Steinsalzlager (S. 480).

Darstellung. Die sämmtlichen für das Jodkalium angegebenen Bereitungsmethoden lassen sich auch für das Bromkalium anwenden. Am zweckmäßigsten löst man Brom in Kalilauge auf, verdampft die Lösung unter Zusatz von Kohle zur Trockne und glüht zur Zerstörung des bromsauren Kalis. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, von der im Ueberschuß angewendeten Kohle abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft (S. 495). — Auch kann man Bromeisen erzeugen und dieses durch kohlensaures Kali zersetzen (S. 496). — Leitet man in eine Lösung von Brom in Aetzkali Schwefelwasserstoff, so wird das bromsaure Kali unter Bildung von Schwefelsäure (nicht von Schwefel, wie beim Jod, S. 495) in Bromkalium verwandelt. Klein hat vorgeschlagen, das Brombarium oder Bromcalcium mit schwefelsaurem Kali umzusetzen (Wagner's Jahresber. 1864, S. 221).

Eigenschaften. Dasselbe hat 2,415 spec. Gew., krystallisirt wie Jodkalium in stark glänzenden Würfeln, ist luftbeständig, schmeckt stark salzig, schmilzt in Rothglühhitze, verdampft in höherer Temperatur und ist in Wasser und Weingeist, in ersterem unter Kälteerzeugung löslich. 1 Th. Salz ist löslich in

1,87	Th.	Wasser von	0°
1,55	„	„	20
1,34	„	„	40
1,18	„	„	60
1,07	„	„	80
0,98	„	„	100

Die gesättigte Lösung siedet bei 112°. Bromkalium löst, wie Jodkalium Jod, Brom auf.

Prüfung auf Verunreinigungen. Jodkalium erkennt man in Bromkalium, wenn man zur Lösung salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure setzt, wodurch nicht Brom, sondern nur Jod frei gemacht wird, welches Stärkekleister blau färbt und von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit dunkler oder heller violettrother Färbung aufgenommen wird. Die Anwesenheit von Chlorkalium ergiebt sich, wenn man ein innig zusammengeriebenes Gemenge der Probe mit chromsaurem Kali in einer Retorte mit rauchendem Vitriolöl übergießt und mäßig erwärmt, wobei sich in der Retorte eine blutrothe Flüssigkeit condensirt, welche bei reinem Bromkalium aus reinem Brom, bei einem Chlorkaliumgehalt auch aus Chlorchromsäure (CrO_2Cl) besteht. Vermischt man das Destillat mit überschüssigem Ammoniak, so wird in ersterem Falle die Flüssigkeit farblos von gebildetem Bromammonium, im letzten aber gelb gefärbt von chromsaurem Ammoniak ($CrO_2Cl + 2NH_4O = NH_4Cl + NH_4O.CrO_3$).

Anwendung. Das Bromkalium ist officinell und findet in der Photographie Anwendung.

Cyankalium, KCy mit 60 Kalium und 40 Cyan (s. Bd. I. S. 1464), und **Ferrocyankalium**, 2KCy + FeCy + 3HO (s. Bd. I. S. 1447).

Kohlensaures Kali. Dasselbe kommt hauptsächlich in dreierlei Gestalt in den Handel, als chemisch reines und gewöhnliches kohlensaures Kali und als käufliche Potasche.

Reines kohlensaures Kali (Kali carbonicum purissimum), $KO.CO_2$ oder KCO_3 mit 68,2 Kali und 31,8 Kohlensäure.

Eigenschaften. Weißes körniges Pulver mit stark laugenhaftem Geschmack ohne zu ätzen und stark alkalischer Reaction, schmelzbar in Rothglühhitze und flüchtig beim stärksten Glühen; absorbirt aus der Luft Wasser, wird feucht und zerfließt (Oleum tartari per deliquium). Leicht löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung; nach Gora löslich in

1,05	Th.	Wasser von	3°
0,962	„	„	6
0,747	„	„	26
0,490	„	„	70

Unlöslich in Alkohol, durch Wasserentziehung zerfließlich in Weingeist. Die folgende Tabelle nach Tünnermann zeigt das Verhältniß zwischen dem specifischen Gewicht und dem Salzgehalt der Lösung an:

Spec. Gew	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,4812	40,504	1,2282	19,580
1,4750	40,139	1,2150	18,601
1,4626	39,160	1,2020	17,622
1,4504	38,181	1,1892	16,643
1,4384	37,202	1,1766	15,664
1,4265	36,223	1,1642	14,685
1,4147	35,244	1,1520	13,706
1,4030	34,265	1,1400	12,727
1,3915	33,286	1,1282	11,748
1,3803	32,307	1,1166	10,769
1,3692	31,328	1,1052	9,790
1,3585	30,349	1,0940	8,811
1,3480	29,360	1,0829	7,832
1,3378	28,391	1,0719	6,853
1,3277	27,412	1,0611	5,874
1,3177	26,432	1,0505	4,895
1,3078	25,454	1,0401	3,916
1,2980	24,475	1,0299	2,934
1,2836	23,496	1,0108	1,958
1,2694	22,517	1,0098	0,979
1,2554	21,538	1,0048	0,489
1,2417	20,539		

Darstellung. Die Bereitung des chemisch reinen kohlensauren Kalis hat große Schwierigkeiten, da man es wegen seiner großen Löslichkeit nicht von fremden Salzen durch Krystallisation befreien kann; man kann dieses daher nur auf Umwegen erreichen, indem man leicht rein darzustellende Salze zersetzt und in kohlensaures Kali verwandelt. Es sind dazu sehr verschiedene Methoden angegeben, die sich in folgende drei Gruppen zusammenfassen lassen, nämlich: durch Glühen von Kalisalzen

mit organischen Säuren; durch Glühen von Salpeter mit Kohle oder mit Kalisalzen mit organischer Säure; durch Erhitzen von zweifach kohlensaurem Kali.

Von diesen eignen sich die beiden ersten vorzugsweise beim Arbeiten im kleinen Maßstabe, die dritte ist dagegen entschieden die vortheilhafteste, wenn man fabrikmäßig arbeitet, da sich das zweifach kohlensaure Kali leicht darstellen und durch Umkrystallisation von allen fremden Beimischungen befreien läßt.

1) Sämmtliche Verbindungen des Kalis mit organischen Säuren werden beim Glühen zerstört und hinterlassen ein mit Kohle gemischtes kohlensaures Kali; das oxalsaure Kali macht hiervon eine Ausnahme, es zerfällt beim Glühen in Kohlenoxydgas und kohlensaures Kali. Zwei solcher Salze finden sich im Handel und können zur Bereitung des kohlensauren Kalis verwendet werden, nachdem man sie durch Umkrystallisation von fremden Salzen befreit hat: es ist das saure weinsaure Kali, Weinstein, und das saure oxalsaure Kali, Kleesalz. Auch das essigsaure Kali ist empfohlen worden; doch dieses ist fast ebenso schwierig von Chlor und schwefelsauren Verbindungen zu befreien, wie das kohlensaure Kali, und ist demnach ganz auszuschließen.

a) Der gereinigte Weinstein des Handels, Crystalli tartari, enthält geringe Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und mehr oder weniger weinsauren Kalk. Um ihn hiervon zu befreien, zerreibt man ihn zu feinem Pulver, übergießt dieses in einem Glaskolben mit seinem gleichen Gewicht Wasser, dem man $1/_{16}$ seines Gewichts concentrirter Salzsäure hinzugefügt hat, und kocht wenigstens eine Stunde lang. Der weinsaure Kalk wird dabei in Weinsäure und Chlorcalcium zersetzt, das Chlorkalium und das schwefelsaure Kali werden nebst einer bedeutenden Menge saurem weinsauren Kali gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das letztere zum größten Theil wieder ab; um zu verhindern, daß dieses sich in festen Krusten abscheidet, braucht man den Kolben während der Krystallisation nur häufig umzuschütteln. Das Ganze wird dann auf ein leinenes Tuch gegeben und kräftig ausgepreßt, um die saure Flüssigkeit so weit wie möglich zu entfernen. Den Rückstand rührt man wieder mit kaltem Wasser an, preßt wieder aus und wiederholt dies so lange, bis die Flüssigkeit beim Vermischen mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung durchaus nicht mehr getrübt wird, — ein Beweis, daß alles Chlorcalcium und somit auch der weinsaure Kalk entfernt ist; die übrigen Salze, die in verhältnißmäßig geringer Quantität vorkommen, sind dann jedenfalls abgeschieden.

Der rohe Weinstein darf nie zur Bereitung des kohlensauren Kalis angewendet werden, einestheils weil er fremde Salze enthält, namentlich aber weil ihm stickstoffhaltige organische Substanzen, Hefe, Ferment, beigemengt sind, welche beim Erhitzen mit dem kohlensauren Kali Cyankalium bilden. Das letztere läßt sich allerdings durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen der Lauge zerstören, man vermeidet seine Bildung aber gänzlich durch Anwendung gereinigten Weinsteins.

b) Will man das saure oxalsaure Kali anwenden, so krystallisirt man es so oft aus reinem siedenden Wasser um, bis eine Probe desselben in Wasser gelöst weder beim Neutralisiren mit Ammoniak — Kalk —, noch nach dem Ansäuren durch salpetersaures Silber — Chlor —, noch durch Chlorbarium — Schwefelsäure — getrübt wird.

Am einfachsten würde sich die Zersetzung durch Glühen in einem silbernen Tiegel vornehmen lassen; da man aber diesen nicht immer zur Hand hat, so streicht man nach Wackenroder einen hessischen Tiegel innen mit einem Brei von Stärke und arabischem Gummi aus, läßt trocknen und füllt dann den Weinstein oder das Kleesalz ein. Beim Erhitzen wird die Stärke zersetzt, wodurch die Tiegelwände mit einer Schicht von Kohle ausgekleidet werden, die die unmittelbare Berührung mit dem kohlensauren Kali verhindert. Würde man diese Vorsichtsmaßregel versäumen, so würde das kohlensaure Kali aus dem Tiegel Kieselsäure und Thonerde aufnehmen und dadurch verunreinigt werden. Auf den Tiegel legt man einen gut schließenden thönernen Deckel, setzt ihn in einen Windofen, erhitzt anfangs gelinde, allmälig bis zum starken Rothglühen und erhält ihn bei dieser Temperatur, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Nach dem Erkalten übergießt man die Masse mit Wasser, läßt sie 2 bis 3 Tage stehen, damit etwa vorhandener kohlensaurer Kalk, der sich in kohlensaurem Kali lösen kann, sich wieder ausscheide. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, die Kohle mit heißem Wasser ausgewaschen und das Ganze in einer eisernen oder am besten in einer silbernen Schale zur Trockne verdampft.

Nach Scheerer verliert wasserfreies kohlensaures Kali bei Gelbgluth 0,5 Proc. Kohlensäure, die in niederer Temperatur wieder aufgenommen wird.

2) Nach einer anderen Methode erhitzt man ein inniges Gemenge von 6 Th. gereinigtem Salpeter mit 1 Th. aschenarmer Holzkohle, nicht in fein gepulvertem, sondern in sandigem Zustande. Man trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein fast rothglühendes gußeisernes Gefäß, wobei dasselbe unter sehr lebhaftem Verpuffen und Bildung von kohlensaurem Kali in zähen Fluß geräth. Die halbgeschmolzene Kohle und eisenhaltige Masse wird mit Wasser extrahirt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. In dem erfolgenden Salze befinden sich Spuren von den Aschenbestandtheilen der Holzkohle (Chlor, Kiesel-, Schwefel- und Phosphorsäure). Nimmt man einen Ueberschuß von Kohle, so entstehen leicht geringe Mengen von Cyankalium, wenn Salpeter in Ueberschuß, salpetrigsaures Kali im Kalisalz.

3) Zweifach kohlensaures Kali in reinem Zustande und krystallisirt erhitzt man in einer silbernen Schale bei gelindem Feuer bis zum Aufhören der Decrepitation, wo dann 1 Aeq. Kohlensäure und das Hydratwasser entfernt sind und reines kohlensaures Kali zurückbleibt, fast noch in der Form der angewendeten Krystalle. Zum eigenen Gebrauche kann man das Salz so anwenden, will man es aber in den Handel bringen, so übergießt man es mit wenig Wasser und verdampft in der Silberschale zur Trockne, wobei etwa vorhandene Spuren von Kieselsäure zurückbleiben und sich durch Filtration trennen lassen. Geringe Mengen Kieselsäure lassen sich abscheiden, wenn man die Lösung wiederholt

mit Stücken von kohlensaurem Ammoniak zur Trockne dampft und filtrirt.

Prüfung. Reines kohlensaures Kali giebt eine klare ungefärbte wäßrige Lösung (Abwesenheit von Eisenoxyd, Kieselsäure, organischen Stoffen), welche, mit Salpetersäure neutralisirt, weder durch salpetersaures Silberoxyd (Chlor), noch Chlorbarium (Schwefelsäure) und kleesaures Kali (Kalk) getrübt wird. Ein Kieselsäuregehalt giebt sich zu erkennen, wenn die mit Salzsäure übersättigte und zur Trockne gedampfte Lösung eine in Wasser vollständig lösliche Masse giebt, welche (bei Abwesenheit von Eisen) von Blutlaugensalz nicht blau und (bei Abwesenheit von Kupfer) durch Schwefelwasserstoffgas nicht dunkel gefärbt wird. Bei Gegenwart von Cyankalium entsteht in der mit einigen Tropfen Eisenvitriol erwärmten und durch Salzsäure angesäuerten Lösung eine blaue Färbung von Berlinerblau, sowie bei Anwesenheit von Salpetersäure oder salpetriger Säure eine dunkle Färbung, wenn man auf die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte, dann mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischte Lösung vorsichtig Eisenvitriollösung gießt.

Anwendung. Dasselbe wird hauptsächlich in der analytischen Chemie angewendet, z. B. zum Aufschließen der Silicate, zur Ueberführung alkalisch-erdiger Silicate in kohlensaure Salze, indem man erstere entweder mit dem Kalisalz zusammenschmilzt oder mit einer concentrirten Lösung desselben kocht.

Gewöhnliches kohlensaures Kali (Kali carbonicum purum).

Darstellung. Dieses Salz bereitet man entweder durch Verpuffen eines Gemenges von Salpeter und Weinstein oder durch Reinigen der gewöhnlichen Potasche.

1) Durch Verpuffen von Salpeter und Weinstein entstehen je nach den angewendeten Verhältnissen und der Innigkeit des Gemenges Producte von verschiedener Zusammensetzung. Die Weinsteinsäure wird durch den Sauerstoff der Salpetersäure verbrannt und das Kali des Weinsteins und des Salpeters verbindet sich mit der aus der Weinsteinsäure gebildeten Kohlensäure. Je nachdem Salpeter oder Weinstein im richtigen Verhältniß oder in Ueberschuß angewendet werden, bilden sich nachstehende drei Producte:

a) Kohlensaures Kali (Kali carbonicum purum) der Apotheken. 3 Pfd. mit Salzsäure gereinigten Weinstein (S. 501) mengt man ganz trocken mit $1\frac{1}{2}$ Pfd. gereinigtem Kalisalpeter, bildet aus dem Gemenge in einem eisernen Topf einen kegelförmigen Haufen und berührt dessen Spitze mit einem glühenden Eisenstab, worauf sich ein lebhaftes Verglimmen allmälig der ganzen Masse mittheilt und zuletzt ein lockerer schwarzgrauer Rückstand bleibt. Da sich aus der Weinsteinsäure verschiedene übelriechende brenzliche Producte erzeugen, so muß diese Operation unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden. Die Zersetzung ist um so vollständiger, mit je größeren Mengen man arbeitet, weil bei kleineren Quanten der Masse durch Ausstrahlung und Ableitung so viel Wärme entzogen wird, daß der Salpeter nicht vollständig in kohlensaures Kali übergeht. Arbeitet man mit weniger als 4 bis 5 Pfd. Mischung, so muß der Rückstand nochmals in dem Gefäße zum Glühen erhitzt werden. Man überzeugt sich von dem Stand der Zersetzung durch eine Laugprobe, welche, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Indigolösung erhitzt, die blaue Färbung der letzteren behalten muß, weil sonst noch salpetrigsaures Kali vorhanden ist. Man weicht den Rückstand einige Zeit mit nicht zu viel Wasser unter öfterem Umrühren auf, filtrirt und dampft in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne. Das erfolgende Product muß sich wie reines kohlensaures Kali (S. 503) verhalten und nur Spuren von Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor und Kalk wahrnehmen lassen. Für die meisten Verwendungen reicht ein derartiges Product aus.

b) Weißer Fluß. Wendet man auf 1 Th. rohen Weinstein 1 bis 2 Th. Salpeter an, so entsteht nach dem Verpuffen ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali, welches je nach der Reinheit der angewendeten Ingredienzien 2 bis 3 Proc. Kalk, etwas Natron und Magnesia, Schwefelsäure und Chlor enthalten kann. Dieses Product dient bei docimastischen Schmelzungen (Bleiprobe, cornische Kupferprobe) als Auflösungs- und wegen seines Salpetergehalts als Oxydationsmittel. Für Kupferproben muß derselbe möglichst frei von Salpeter sein. Für eigentliche Analysen ist dieses Product zu unrein. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften muß dasselbe sogleich nach der Bereitung in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

c) Schwarzer Fluß. Wird ein sehr inniges Gemenge von 1 Th. Salpeter mit 2 bis 3 Th. rohem Weinstein verpufft, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit 5 bis 12 Proc. fein vertheilter Kohle, in welchem sich noch Kalksalze, Sulphate, Cyan- und Chlormetalle befinden. Derselbe dient bei docimastischen Arbeiten als Solvirungs- und Reductionsmittel und je nachdem er mehr oder weniger reducirend wirken soll, setzt man ihn verschieden zusammen, z. B.:

1	Salpeter und	3	Weinstein mit	etwa	12	Proc.	Kohle und	6	Proc.	kohlensaurem	Kalk
1	„ „	$2\frac{1}{2}$	„	„	8	„	„	5	„	„	„
1	„ „	2	„	„	5	„	„	4	„	„	„

Zu viel ausgeschiedene Kohle macht den Fluß zu strengflüssig. Sind die Ingredienzien innig gemengt, so wirkt der schwarze Fluß wegen feinerer Vertheilung des Kohlenstoffs kräftiger, als ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohlenstaub. Für Kupferproben muß der Fluß möglichst frei von Sulphaten sein; man ersetzt ihn in diesem Falle durch ein Gemenge von wasserfreier Soda mit Weizen- oder Stärkmehl, z. B. bei Bleiproben mit 15 bis 20, bei Kupferproben mit 30 bis 40 und bei Zinnproben mit bis 50 Proc. Mehl. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften muß der schwarze Fluß gut aufbewahrt werden. Durch Verpuffen von 3 Weinstein und 2 Salpeter entsteht grauer Fluß.

2) Durch Reinigen der Potasche des Han-

dels. Die rohe Potasche (siehe Potasche) enthält außer kohlensaurem Kali größere Mengen schwefelsaures Kali, sowie mindere von Chlorkalium, kieselsaurem Kali, kohlensaurem Natron, phosphorsaurem Kali, Thonerde, Eisenoxyd, alkalischen Erden u. a. Die Reinigung oder Raffination der Potasche beruht auf der verschiedenen Löslichkeit dieser Salze in kaltem und heißem Wasser, gelingt aber nicht vollständig.

a) Nach der einen Methode rührt man die rohe Potasche mit dem $1\frac{1}{2}$- bis 2-fachen kaltem Wasser in einem eisernen Kessel an und läßt die sich erwärmende Masse unter öfterem Umrühren zur Abkühlung etwa 24 Stunden stehen. Dabei gehen kohlensaures Kali mit dem größten Theil Chlorkalium und kieselsaurem Kali in Lösung, während das schwefelsaure Kali, ein Theil Chlorkalium und die erdigen Beimengungen der Potasche ungelöst zurückbleiben. Da das schwefelsaure Kali um so schwerer löslich ist, je kälter das Wasser, so scheidet sich beim Erkalten während des längeren Stehens Gelöstes wieder aus. Nachdem die klare Lauge mittelst eines Hebers abgezogen und durch leinene Beutel filtrirt worden, bringt man das in Form eines dicken Schlammes zurückgebliebene schwefelsaure Kali aufs Filter, läßt den Rest der Lauge abfließen und preßt den Rückstand in Stücken aus, weil bei dessen Auswaschen sich zu viel schwefelsaures Kali lösen würde. Die klare Lauge dampft man in einem eisernen Kessel zur Trockne und rührt zur Vermeidung eines Spritzens namentlich gegen das Ende mit einem eisernen Spatel gut um. Bei sorgfältiger Arbeit kann man die Gesammtmenge des Salzes beim Eintrocknen in Pulver verwandeln, ohne daß sich viele Klumpen (Pillen) bilden. Die trockne noch warme Masse (gereinigte Potasche, Kali carbonicum depuratum) wird rasch durch ein nicht zu feines Drahtsieb geworfen, sofort in vorher gut ausgetrockneten Flaschen verpackt und die Siebgröbe bei der nächsten Operation beim Verdampfen der Lauge mit in den Kessel gegeben. Durch nochmalige Wiederholung der Operation wird das Product (zweimal raffinirte Potasche) immer reiner, namentlich wird dabei das kieselsaure Kali durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Das Product enthält aber immer noch zu viel fremde Salze beigemengt, um z. B. bei Analysen angewendet zu werden. Dagegen kommt es beim Probiren auf trocknem Wege unter Anderem zur Anwendung, muß dann aber bei Kupferproben hinreichend schwefelsäurefrei sein. Durch successive Krystallisationen kann dasselbe nicht gereinigt werden. Die so erhaltene Potasche enthält noch den größten Theil des Chlorkaliums der rohen Potasche, mehr oder weniger kieselsaures Kali und noch etwas schwefelsaures Kali.

b) Nach einem anderen Verfahren trägt man die Potasche in siedendes Wasser so lange ein, als dieses noch davon löst, ohne bei Siedhitze Salz auszuscheiden. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Kali mit einem Theil des Chlorkaliums in festen Krusten aus. Die Mutterlauge wird entweder zur Trockne verdampft oder so weit concentrirt (etwa 1,62 spec. Gew.), bis sie anfängt trübe zu werden. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von wasserhaltigem kohlensauren Kali ($KO. CO_2 + 2aq.$ mit 20 Proc. Wasser) ab, während Chlorkalium und kieselsaures Kali in Lösung bleiben. Die Krystalle werden durch Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit, im Kessel in Fluß gebracht und eingetrocknet. Man erhält nach dieser Methode zwar ein reineres kohlensaures Kali, aber mit mehr Arbeit und größeren Kosten und die eingedampfte Mutterlauge liefert ein um so unreineres Product. Nach Riechher ist es deshalb vorzuziehen, das schwefelsaure Kali in obiger Weise abzuscheiden, die Mutterlauge zur Trockne zu dampfen, die erkaltete Masse mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zu befeuchten und wieder einzudampfen, wobei sich Kieselsäure abscheidet, welche während des Abdampfens ihre Löslichkeit verliert. Man löst die trockne Masse in Wasser, filtrirt und dampft das Filtrat abermals ein. Die Abscheidung von Kieselsäure wird auch befördert, wenn man die rohe Potasche vor dem Auslaugen mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver versetzt. Hölzerne Rührer und ungebleichte Filter ertheilen dem Producte eine Färbung.

Prüfung. Die gewöhnliche Potasche hinterläßt beim Auflösen in Wasser Flocken von Kieselsäure, darf aber eine größere Menge davon nicht fallen lassen, wenn man mit Salpetersäure langsam übersättigt und Ammoniak hinzufügt. Chlorbarium darf in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung höchstens eine Trübung bewirken, während salpetersaures Silberoxyd einen stärkeren Niederschlag zu geben pflegt. Phosphorsäure erkennt man an dem gelben Niederschlag in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung, wenn man zu derselben eine mit Salzsäure sauer gemachte Lösung von molybdänsaurem Ammoniak setzt.

Die Zusammensetzung einiger Sorten gereinigter Potasche ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	Qualität.	Kohlensaures Kali.	Kohlens. Natron.	Schwefels. Kali.	Chlorkalium.	Analytiker.
Französische Rübenasche, doppelt raffinirt (Valencienne)	—	89,3	5,6	2,2	1,5	Grüneberg.
Desgl. v. Hamoir Duquesne u. Lomel, Paris	—	76,0	16,3	1,19	4,16	Payen.
Belgische raffinirte Potasche	1	80,0	10,0	7,1	2,0	Grüneberg.
Desgl.	2	63,0	11,9	6,1	4,0	"
Desgl.	3	55,0	8,4	4,0	12,0	"
Englische raffinirte Potasche, Liverpool	—	76,9	3,4	1,0	3,6	"
Kölner Potasche nach Vorster u. Grüneberg	1	93,3	0,0	2,3	3,8	"
Desgl.	2	84,0	6,0	6,5	3,5	"
Siebenbürgische Potasche, 2 Mal calcinirt	1	81,2	6,8	6,4	0,6	"
Desgl. Waldasche, 1 Mal calcinirt	2	84,6	6,1	8,8	0,5	"
Desgl. Buchenwaldasche, 1 Mal calcinirt	2	80,8	8,9	5,8	4,5	"

Potasche*). — Zusammensetzung und Eigenschaften. Auf die Anwendung von Potasche (unreinem kohlensauren Kali) stützen sich eine große Anzahl von Gewerbszweigen. Wegen der hohen Preise dieses Salzes ist dasselbe aber, wo irgend möglich, durch das minder theure Natron und Ammoniak ersetzt (Alaunfabrikation, Seifenbereitung) und es ist nur denjenigen Zweigen reservirt geblieben, bei welchen die Potasche unersetzlich ist (Fabrikation von Böhmischem Kaliglas, Salpeterdarstellung, Darstellung von chlorsaurem und chromsaurem Kali, von Blutlaugensalz, Dünger für gewisse Pflanzen 2c.). Seit Auffindung der Staßfurter Abraumsalze (S. 474) hat die Kaliindustrie wieder einen ganz bedeutenden Aufschwung genommen.

Wie die unten angegebenen Analysen nachweisen, ist die Zusammensetzung der Potaschen des Handels eine unregelmäßige und es läßt sich eine mittlere dafür nicht angeben. Als Basen treten darin in größter Menge Kali und Natron auf, der Kalkgehalt ist bald größer, bald geringer und außerdem finden sich Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd in minderen Mengen. Als Säuren treten Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure auf; eine gewisse Menge Wasser fehlt in der käuflichen Potasche sehr selten. Auch ätzende und Schwefelalkalien können vorkommen. Da die Potasche meist durch Auslaugen von Pflanzenaschen und anderen Rohstoffen gewonnen wird, so sollten sich darin eigentlich nur lösliche Salze befinden. Es gehen aber einige Procent (1 bis 3 Proc.) unlöslicher Salze in dieselbe über theils beim Abgießen der Lauge, theils beim Abdampfen derselben durch Wechselzersetzung löslicher alkalisch-erdiger und erdiger Substanzen. Der Natrongehalt schwankt nach der Natur der Rohstoffe und der Gewinnungsmethode. Chlorkalium und schwefelsaures Kali sind die Hauptverunreinigungen, falls nicht absichtliche Verfälschungen mit Chlorkalium (Seifensieder-Unterlauge), Kochsalz, Soda, kohlensaurem Kalk, Sand 2c. vorgenommen worden.

Die Potasche ist eine krümlichweiße, bläulichweiße (von mangansaurem Kali) oder von Eisenoxyd oder Kupferoxydul röthlichweiß gefärbte Salzmasse von stark laugenartigem Geschmack und sehr zerfließlich, deshalb an einem trocknen Orte aufzubewahren. Durch Raffination (S. 504) wird dieselbe (gereinigte Potasche) reicher an kohlensaurem Kali.

Darstellung der Potasche. Man gewinnt die Potasche theils aus organischen Substanzen (Holzasche, Rübenmelasse, Weinhefe und Weintrester, Tangen, Schweiß der Schafwolle), theils aus unorganischen (Carnallit, kalihaltigen Felsarten 2c.).

Potasche aus Holzasche. Sämmtliche Pflanzen bedürfen zu ihrem Wachsthum, Gedeihen und Bestehen gewisser Mineralstoffe, die sie dem Boden entlehnen und die beim Verbrennen in Form von Asche zurückbleiben. Diese sind: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor; außerdem fehlt sehr selten Manganoxyd, wiewohl dieses in allen normalen Verhältnissen nur spurenweis vorkommt. Nur einmal ist von Böttinger in der Asche eines auf einer Braunsteingrube wachsenden kränkelnden Baumes ein ungewöhnlich hoher Mangangehalt gefunden worden. Thonerde ist bis jetzt nur in einer einzigen Pflanzenart, dem Lycopodium nachgewiesen, Zinkoxyd findet sich in einer in der Nähe von Zinkbergwerken wachsenden Viola-Art. Neun bis zehn verschiedene Stoffe gehen daher nur in die Pflanzen über, sie werden dem Boden entnommen und sind daher Bestandtheile desselben, die in den Pflanzen concentrirt werden. Das Kali, welches uns hier besonders interessirt, findet sich in unendlich großen Massen in den Gebirgsgesteinen, wie schon oben erwähnt, seine Abscheidung aus dem Feldspath und ähnlichen Massen, welche schon vielfach versucht ist, ist aber immer wieder aufgegeben, weil sich ihr zu viele Schwierigkeiten bieten. Die Pflanzen kennen solche Schwierigkeiten nicht, sie entnehmen durch ihre Wurzeln dem Boden die zu ihrer Vegetation erforderlichen Stoffe, nachdem diese durch Verwitterung der Gesteine in einen assimilirbaren Zustand übergeführt sind, und gerade die im Boden in der verhältnißmäßig geringsten Menge vorhandenen Stoffe scheinen vorzugsweise von den Pflanzen aufgenommen zu werden.

In welcher Form, in welchen Verbindungen die Mineralstoffe in den Pflanzen enthalten sind, wissen wir noch kaum; als sicher ist aber anzunehmen, daß der größte Theil des Kalis, des Natrons u. s. w. mit organischen Stoffen verbunden ist, denn die meisten Aschen enthalten kohlensaure Salze, während diese Salze sich in den frischen Pflanzen nur in einzelnen Fällen nachweisen lassen. Im Traubensafte ist das Kali mit Weinsäure, im Oxalis mit Oxalsäure, in anderen Pflanzen mit Aepfelsäure u. dgl. verbunden. Die Kalisalze dieser organischen Säuren verwandeln sich beim Verbrennen in kohlensaure Salze. Man kann daher aus der Zusammensetzung der Asche nie auf die Form der Verbindungen in der Pflanze schließen. Mehr noch, viele Pflanzen enthalten Kieselsäure und Phosphorsäure in Form saurer Salze, beim Verbrennen zersetzen diese sich mit den durch Zerstörung organischer Salze entstandenen kohlensauren Salzen und bilden unter Austreibung der Kohlensäure Silicate oder Phosphate, so daß es Aschen giebt, in denen kaum Spuren von kohlensauren Salzen vorkommen.

Es ergiebt sich daraus, daß zur Potaschengewinnung nur solche Aschen mit Vortheil benutzt werden können, die verhältnißmäßig wenig Kieselsäure und Phosphorsäure enthalten. Ganz auszuschließen ist demnach die Asche der verschiedenen Getreidestroharten, welche bis 60 Proc. und mehr Kieselsäure enthält, durch welche alle kohlensauren Salze bei der zur Erzeugung der Asche erforderlichen Temperatur zersetzt werden. Die Angabe mancher Lehrbücher, nach der in Rußland Potasche aus Strohasche dargestellt wird, beruht daher wahrscheinlich auf einem Irrthum.

Der Gehalt an Asche in den verschiedenen Pflanzen variirt sehr. Aber auch in derselben Pflanzenart ist der Aschengehalt verschieden, je nach dem Klima und je

---

ohenstein, Die Potaschenfabrikation, Wien bei ... Otto, Lehrbuch der landwirthschaftlichen ... unschweig bei Vieweg u. Sohn; A. W. Hof... orts by the Juries, London 1863, S. 41 bis ... zuge in Wagner's Jahresber. 1863, S. 274).

nach dem Boden, auf welchem sie gewachsen ist, und selbst in den einzelnen Theilen derselben Pflanze sind sehr verschiedene Aschenmengen enthalten; so ist der holzige Stamm der Bäume am ärmsten, die Zweige reicher, in den Blättern ist mehr Asche als in jenen, die Rinde ist der aschenreichste Theil des Baumes, auch wechselt der Aschengehalt in denselben Theilen nach der Jahreszeit und dem Alter (S. 174).

Von praktischer Wichtigkeit für die Potaschengewinnung ist nur die Holzasche (Analysen S. 175). Es ist zwar der Vorschlag gemacht, einzelne Pflanzen, wie Wermuth, Brennnesseln, Erdrauch, Rainfarrn ꝛc. für diese Zwecke anzubauen, doch ist man von diesem in landwirthschaftlicher Beziehung vollkommen irrationellen Verfahren, wenn es je versucht ist, sehr bald wieder abgegangen, weil dadurch nicht allein der Landwirthschaft nutzbare Länderei genommen, sondern auch der Boden so ausgesogen wird, daß nach kurzer Zeit eine völlige Unfruchtbarkeit dadurch herbeigeführt wird. Eben so unzweckmäßig ist das Verbrennen von Unkräutern, der Landwirth wird diese entweder auf seinem Felde unterpflügen oder sie in Compost verwandeln. Nachstehende Uebersicht ergiebt die Potaschenausbeute von 1000 Th. verschiedener Bäume und Pflanzen:

Fichtenholz	0,45	Farrnkraut	6,26
Pappelholz	0,75	Binsen	7,22
Buchenholz	1,45	Maisstengel	17,50
Eichenholz	1,53	Sonnenblumenstengel	20,00
Weidenholz	2,85	Wucherblumen	25,00
Ulmenholz	3,90	Brennnesseln	25,03
Weizenstroh	3,90	Wickenkraut	27,50
Disteln	5,00	Wermuthkraut	73,00
Weinreben	5,50	Erdrauchkraut	79,00
Gerstenstroh	5,80		

Zur Gewinnung der Asche verbrennt man bald ganze Bäume (Amerika, Rußland, Siebenbürgen, Illyrien, zuweilen noch in Ungarn) und verbindet mit der Bereitung von Potasche wohl die Urbarmachung des Bodens, bald nur deren Zweige und Abfälle und nennt die daraus dargestellte Potasche Waldasche im Gegensatz zur Brennasche, welche aus der Asche der Feuerungsanlagen gewonnen wird. Die Verbrennung von Holz zur Aschengewinnung kann nur in solchen Gegenden lohnen, wo man Wälder zerstört, um den Boden urbar zu machen, und keine Communicationsmittel hat, um das Holz transportiren zu können. Das Rohmaterial zur Potaschengewinnung ist daher die Asche des zu Heizungszwecken gebrauchten Holzes, welche hierzu aufgekauft wird. Die in den letzten Jahren eingetretene bedeutende Steigerung des Preises der Potasche ist wohl dadurch zu erklären, daß das Rohmaterial bedeutend schwieriger zu beschaffen ist als früher, wo jährlich große Waldungen zerstört wurden und das Holz noch das ausschließliche Brennmaterial in Gegenden war, in denen jetzt das Holz fast ganz durch Steinkohlen verdrängt ist. Die Potaschefabrikation wird daher mit der zunehmenden Schonung der Holzbestände und der allgemeinen Einführung der Steinkohlen fallen und der Preis der Asche steigen. Glücklicherweise wird diesem dadurch vorgebeugt, daß der Consum im Verhältniß der Preissteigerung fällt, da man die Potasche in den meisten Fällen durch die jetzt zu so billigem Preise darstellbare Soda ersetzen kann (S. 507), auch neue Kaliquellen aufgefunden sind.

Die größte Menge der Potasche wird aus Nord-Amerika (Perlasche, Steinasche), Rußland, Ungarn, Gallizien, Illyrien in den Handel gebracht.

Das Verfahren der Fabrikation ist ungemein einfach und wird an manchen Orten noch sehr roh ausgeführt. Die Asche, am besten Buchenasche, wird ausgelaugt, indem man sie in Fässer mit falschem Boden bringt, sie darin mit Wasser übergießt und die Lauge durch ein unter dem falschen Boden angebrachtes Loch abfließen läßt. Um das Fortschwemmen der unlöslichen Bestandtheile zu verhindern, bedeckt man den Boden mit einer Strohschicht, die als Filter wirkt. An manchen Orten vermischt man die Asche vor dem Auslaugen mit gebranntem Kalk oder Kalkhydrat, wodurch dann ein Theil des kohlensauren Kalis in Kalihydrat verwandelt wird — amerikanische Steinasche —. Die Asche wird vor dem Auslaugen auf einer Steinflur auf einen Haufen geschüttet, in dessen Mitte man eine Vertiefung macht; hierhinein gießt man Wasser, jedoch nur so viel, als zur gleichmäßigen Anfeuchtung der Asche erforderlich ist, und bearbeitet das Ganze so lange mit einer Schaufel, bis die Feuchtigkeit die Asche vollkommen durchdrungen hat. Die feuchte Asche läßt sich weit besser auslaugen als die trockne, weil sie sich fester in die Fässer packen läßt und gleichmäßiger vom Wasser durchdrungen wird.

Zweckmäßig stellt man drei solcher Fässer auf hölzernen Böcken neben einander, legt den falschen Boden ein, darüber das Stroh und auf dieses die Asche, drückt sie mit einem leichten hölzernen Stampfer etwas fest und füllt die Fässer bis zu $^3/_4$ ihrer Höhe. In den freibleibenden Raum gießt man Wasser, am besten heißes; es dringt durch die Asche, nimmt dabei einen großen Theil der löslichen Salze auf und fließt durch eine unter dem Zapfloche befindliche Rinne in ein Reservoir. Die erste Lauge zeigt ungefähr 20° B. und ist unmittelbar siedwürdig, ein nicht unbedeutender Theil der Salze wird dann aber noch von dem unlöslichen Theil zurückgehalten. Um diesen zu gewinnen, füllt man das Faß nochmals mit siedendem Wasser; da die dadurch gewonnene Lauge aber zu verdünnt ist, um vortheilhaft verdampft zu werden, so fängt man sie in dem Maße, wie sie abfließt, in Eimern auf und giebt sie auf das zweite Faß, von wo sie in das Reservoir fließt. Um vollständig auszulaugen, füllt man das erste Faß zum dritten Mal mit Wasser, welches ebenfalls durch das zweite Faß geht. Die Lauge wird dabei aber gewöhnlich nicht mehr die zum Versieden erforderliche Concentration erlangen und deshalb auf das dritte Faß gegeben. Das erste Faß wird dann entleert — der hauptsächlich kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Sand, Thon, etwas Alkali ꝛc. enthaltende Rückstand dient als Dünger namentlich bei Haideboden und sauren Wiesen, zur Bereitung von grünem Glas, zur Darstellung der Salpeterhaufen in den Salpeterplantagen ꝛc. — und mit frischer Asche gefüllt. Die drei Fässer, welche auch wohl terrassenförmig unter einander stehen, arbeiten immer gemeinschaftlich, wodurch man eine möglichst vollständige

Erschöpfung des Rückstandes erlangt und zu gleicher Zeit immer concentrirte Lauge verarbeiten kann.

Bei großem Betriebe lassen sich die Fässer zweckmäßig durch einen viereckigen wasserdicht aus Bohlen zusammengefügten Behälter von 12 Fuß quadratischer Grundfläche und 10 Fuß Höhe ersetzen, der durch Scheidewände in vier gleich große Räume getheilt ist. Sämmtliche Fugen sind durch in Theer getränkten Werg sorgfältig gedichtet. In jeder Abtheilung liegt ein falscher Boden, unter dem ein Zapfloch befindlich ist. In der Höhe der letzteren läuft eine Rinne um den ganzen Behälter und mündet in einem kleinen Reservoir, in dem eine Pumpe steht. Nachdem alle Abtheilungen mit Asche gefüllt sind, verschließt man die Zapflöcher mit hölzernen Pflöcken, füllt das Reservoir mit Wasser und bringt dieses mittelst der Pumpe, an deren Abflußrohr ein wasserdichter Schlauch befestigt ist, auf die erste Abtheilung. Sobald das Reservoir entleert ist, öffnet man das Zapfloch der ersten mit Wasser gefüllten Abtheilung, läßt die Lauge in das Reservoir fließen und pumpt sie von dort in einen Vorrathsbehälter. Die zweite Lauge pumpt man auf die zweite Abtheilung u. s. f. Man kann dann entweder viermal oder dreimal auswaschen; zieht man letzteres vor, so bleibt eine Abtheilung immer außer Betrieb und wird entleert und gefüllt, während die drei übrigen arbeiten.

Die Verdampfung der Lauge geschieht in den meisten Potaschensiedereien auf eine sehr unvortheilhafte Weise. Die Lauge wird in einen gußeisernen flachen Kessel gebracht und darin verdampft, wobei man das Versiedende durch frische Lauge ersetzt, bis sich eine hinreichende Menge concentrirter Flüssigkeit darin gesammelt hat. Diese wird so weit bei starkem Feuer verdampft, bis sie eine syrupartige Consistenz annimmt und bis eine Probe davon beim Erkalten erstarrt. Dann mäßigt man das Feuer und trocknet die Masse bei gelinder Wärme ein. Der Rückstand brennt am Boden und an den Seiten fest und muß mit Axt und Brecheisen losgearbeitet werden. Hierbei wird nun nicht allein enorm an Feuerung verschwendet, sondern die Kessel werden auch sehr rasch abgenutzt; ersteres vermeidet man allerdings an manchen Orten dadurch, daß man die entweichende Hitze unter einen zweiten Kessel leitet und die darin enthaltene Flüssigkeit vorwärmt. Weit zweckmäßiger würde es aber sein, wenn man die Verdampfung in einer großen Blechpfanne mit oberschlägigem Feuer vornehmen würde. Die dazu zu verwendende Pfanne müßte vier- bis fünfmal so lang wie breit sein. An ihrer schmalen Seite liegt die Feuerung, die durch eine niedrige Brücke von der Pfanne getrennt ist. Die ganze Pfanne ist mit einem flachen Gewölbe überspannt, so daß die Hitze möglichst auf die Flüssigkeit wirkt und außerdem von dem Gewölbe auf dieselbe reflectirt wird. An dem der Feuerung gegenüberliegenden Ende ist ein Fuchs, der die Verbrennungsproducte und Wasserdämpfe entweder in den Schornstein oder unter eine Vorwärmpfanne leitet. Die Verdampfung geschieht dadurch weit rascher, nicht allein weil die Hitze vollständiger ausgenutzt wird, sondern auch weil die Wasserdämpfe rasch abgeführt werden und weil stets neue Massen von erhitzter Luft mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Auch die Eintrocknung des Rückstandes geschieht bei dieser Vorrichtung leichter, weil die Hitze von oben auf die ausströmende Masse wirkt. Ein Verbrennen der Pfanne wird vermieden, da man das Ansetzen des Salzes durch Arbeiten mit eisernen Krücken vermeiden kann, so daß nirgends eine Ueberhitzung des Eisens eintritt. Man hat dann nur darauf zu achten, daß die Masse nicht zu lange in der Pfanne bleibe, damit das Eisen nicht unnöthig erhitzt werde. Sobald die Pfanne entleert ist, läßt man sie sich rasch mit heißer Lauge wieder füllen.

Die eingetrocknete dunkelbraune Masse, rohe Potasche, Fluß, Salin, enthält noch 10 bis 20 Proc. Wasser nebst organischen Stoffen, wodurch sie braun gefärbt wird; die letzteren stammen wohl zum größten Theil aus den Auslaugefässern und dem Stroh, sie werden durch Einwirkung des Alkalis zu braunen sogenannten Humussubstanzen verändert und färben sowohl die Lauge wie den Rückstand. Um das Wasser zu entfernen und die organische Substanz zu zerstören, bringt man die rohe Potasche in einen Flammofen, worin sie lange bis nahe zum Glühen erhitzt wird, bis sie nach dem Erkalten eine weiße oder bläuliche Farbe (Perlasche) zeigt. Die letztere wird durch eine Spur von Mangan hervorgebracht, welches beim Glühen mit dem Alkali bei Zutritt der Luft in mangansaures Kali verwandelt wird (Nordamerikanische Perlasche). Das Eintreten der blauen Färbung ist der sicherste Beweis, daß alle organische Substanz zerstört ist, da die Bildung des mangansauren Kalis nur dann stattfinden kann, wenn nichts Verbrennliches mehr zugegen ist. Beim Ausglühen —. Calciniren — hat man eine zu starke Hitze zu vermeiden, weil die Potasche sonst schmilzt und die Verbrennung der organischen Substanz verhindert. Das Schmelzen der Potasche findet erst bei sehr starker Rothgluth Statt, sobald sie kein Kalihydrat enthält, sobald also beim Auslaugen kein Aetzkalk zugesetzt ist. Aus diesem Grunde kann die amerikanische Steinasche, die fast ganz ätzend ist, auch weder eingetrocknet, noch calcinirt sein. Sie wird vielmehr so weit im Kessel erhitzt, bis sie nach dem Erkalten erstarrt, und dann in eiserne Kasten ausgefüllt. Die letztere kommt stets in grauen, rothen oder schwarzen Stücken in den Handel, während alle übrigen Sorten ein grobes, mit kleinen Knollen vermischtes weißes oder bläuliches Pulver darstellen. Die geglühte Potasche muß nach dem Erkalten sofort in dichte Fässer verpackt werden, weil sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfließen würde.

Eine an kohlensaurem Kali reichere Potasche läßt sich dadurch erhalten, daß man die Lauge nicht gleich zur Trockne verdampft, sondern bei einer gewissen Concentration im Kübel erkalten läßt, wobei sich schwefelsaures Kali und etwas Chlorkalium ausscheiden. Die davon abgezapfte Lauge wird erst abgedampft.

Die Zusammensetzung*) verschiedener Holzaschenpotaschen ergiebt sich aus Nachstehendem:

*) v. Bastelaer in Wagner's Jahresber. 1860, S. 198; Grüneberg in Dingler's Journ. 171, 139; Polyt. Centralbl. 1863, S. 1322.

Ursprungsort.	Qualität.	$KO.CO_2$	$KO.HO$	Alkaligeh. als $KO.CO_2$ berechnet.	$KO.CO_2 + KO.HO$ berechn. als $KO.CO_2$	$NaO.CO_2$	$KO.SO_3$	KCl	Analytiker.
Amerikanische Potasche	—	68	—	75,5	68	5,8	15,3	8,1	Pesier
" "	1	41,7	49,6	108,2	106,4	1,4	4,0	2,0	F. Mayer
" "	2	19,4	44,4	87,8	77,2	8,2	16,1	5,6	"
" "	2	18,3	36,6	81,7	65,9	12,2	15,1	14,6	Grüneberg
" "	2	34,5	29,6	81,8	77,9	3,0	15,0	7,5	"
Desgl. condemned	2	—	—	79,8	64,4	15,4	27,8	8,9	"
" "	2	—	—	67,9	66,1	1,4	15,2	18,2	"
" "	3	8,2	38,6	71,3	57,4	10,7	19,7	8,4	F. Mayer
" "	3	—	—	74,1	52,2	17,0	18,4	20,8	Grüneberg
" "	4	43,1	5,6	63,0	50,7	9,5	27,7	13,5	F. Mayer
" "	5	47,1	4,4	76,2	51,8	18,8	21,3	7,0	"
Amerikanische Perlasche	—	—	—	74,2	71,3	2,3	14,3	3,6	Pesier
" "	—	—	—	70,2	65,0	4,0	21,0	7,0	Grüneberg
Russische Potasche	1	—	—	73,5	69,6	3,0	14,1	2,0	Pesier
" "	1	—	—	74,1	68,2	4,6	17,0	3,9	Gmelin
" "	1	—	—	73,5	69,0	3,5	14,0	3,5	Grüneberg
Toscanische Potasche	—	—	—	78,0	74,1	3,0	13,4	0,9	Pesier
" "	—	—	—	76,9	62,6	11,0	15,5	4,0	Grüneberg
Illyrische Potasche	1	—	—	89,3	89,3	0,0	1,2	9,5	"
Vogesen-Potasche	—	—	—	43,8	38,6	4,0	38,8	9,1	Pesier
Ungarische Hausasche	3	—	—	68,0	44,6	18,1	30,0	7,3	Grüneberg
Galizische Potasche	—	—	—	51,6	46,9	3,6	29,9	11,1	"
Rheinische Potasche	1	—	—	58,8	51,3	5,6	26,0	12,0	"
" "	2	—	—	62,1	56,9	4,0	19,6	9,0	"
" "	2	—	—	51,9	36,1	12,2	31,4	14,5	"
Kasanische Potasche	—	—	—	—	78,0	—	11,0	3,0	Hermann

Fresenius hat (Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 70, S. 85) vorgeschlagen, die **Wucherblume** (Chrysanthemum segetum), welche in einigen Gegenden, z. B. am Westerwald, massenhaft vorkommt, zur Potaschenfabrikation zu verwenden. 1 Ctnr. der frischen Blumen liefert 1,6 Pfd. Asche, darin 1 Pfd. lösliche Salze, welche beim Abdampfen und Glühen eine Potasche von der Zusammensetzung

Kohlensaures Kali	43
" Natron	15
Schwefelsaures Kali	17
Chlornatrium	25
	100

geben. Auch benutzt man wohl wegen ihres Gehalts an Weinstein **Weinhefe** und **Weintrester**, indem man dieselben auspreßt, trocknet und einäschert (**Weinhefen-** oder **Drusenasche**). Würzburger Weinrebenpotasche enthielt 79,4 Proc. kohlensaures Kali.

Sehr reine Potasche für die Flintglasfabrikation stellt man in Lancashire aus der amerikanischen Perlasche dadurch dar, daß man dieselbe in einem Flammofen, ähnlich dem Sodaschmelzofen, mit Sägespänen schmilzt, um vorhandenes Aetzkali und Schwefelkalium in kohlensaures Kali zu verwandeln. Man löst die geschmolzene Masse in Wasser, läßt klären, dampft das abgezogene Klare in einem Flammofen zur Trockne, löst das grauschwarze Pulver nochmals, läßt absetzen und dampft das Klare in einem dritten Flammofen zur Trockne. Das nun weiß erscheinende Product wird zum dritten Male aufgelöst, die Lösung so weit verdampft, bis sich alles schwefelsaure Kali ausgeschieden hat, die Mutterlauge weiter eingedampft und krystallisiren gelassen, wobei Krystalle mit 16 bis 18 Proc. Wasser anschießen. 1 Zollcentner des Products wird zu 12 Thlr. verkauft. (**Dingler's** Journ. 182, 393.)

2) **Potasche aus Rübenmelasse***). Unter Rübenmelasse begreift man den als Rückstand bei der Rübenzuckerfabrikation erfolgenden Syrup, welcher wegen des großen Gehalts an von der Zuckerrübe herrührenden löslichen Salzen keinen Zucker mehr auskrystallisirt. Man zerlegt den anhaftenden Zucker durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure, gewinnt aus der Masse durch Destillation Spiritus (Bd. I. S. 358) und benutzt die zurückbleibende, die Kalisalze enthaltende Flüssigkeit (**Schlempe**, **Schlämpe**, Vinasse) auf verschiedene Weise auf Potasche.

a) Die Schlempe wird (z. B. in der Spiritusfabrik von **Kraul** und **Wilkening** in Hannover, welche täglich 3000 Kilogr. Rübenmelasse verarbeitet) in einer 61 Fuß langen, 6 Fuß breiten und 1¼ Fuß tiefen Pfanne erhitzt, deren vordere 43 Fuß lange Abtheilung zur eigentlichen Abdampfung und die andere 18 Fuß lange Abtheilung als Calcinirofen dient. Ein aus Chamottesteinen hergestelltes Gewölbe geht in 2 Fuß Höhe über der Pfanne weg. Der Feuerungsraum hat 4 Fuß Breite und 10 Quadratfuß Roststäche. Flamme und Feuergase treten über die Feuerbrücke, streichen der ganzen Länge nach über die Calcinir-, dann über die Abdampfpfanne hin und gelangen in einen 120 Fuß hohen, unten 4 Fuß weiten Schornstein. (In anderen Fabriken geschieht das Abdampfen auch in hölzernen Bottichen mittelst Dampfes oder in terrassenförmig stehen-

*) **Sauerwein** in **Dingler's** Journ. 170, 315; **Gohren** im Chem. Centralbl. 1864, S. 941; **Ducastel** in **Dingler's** Journ. 141, 240; **Lefevre** in Compt. rend. Bd. 55, S. 430; **Schwarz** in **Dingler's** Journ. 163, 314; **Lunge** in **Dingler's** Journ. 182, 385.

den Pfannen, unter oder über welche die Feuergase vom Calcinirofen geleitet werden.) Mittelst einer Pumpe wird die Schlempe aus einer Cisterne in ein über der Abdampfpfanne nicht weit vom hinteren Ende derselben aufgestelltes Reservoir geschafft, von wo dieselbe continuirlich in die Abdampfpfanne fließt. Anfangs füllt man beide Pfannen mit Schlempe, läßt dann später die in der Abdampfpfanne auf Syrupsconsistenz (50 bis 55° B.) concentrirte Lauge in die Calcinirpfanne ab und dampft hier zur Trockne, indem man die Temperatur nicht bis zum Schmelzen der Masse steigert und öfters umrührt. Dabei entsteht eine lockere Masse, durch Verkohlung der organischen Bestandtheile schwarz gefärbt (roher Potaschenfluß, Schlempekohle, Salin brut). Da das Kali in der Schlempe meist an Salpetersäure gebunden ist, so entzündet sich die Masse häufig schon, bevor sie gehörig trocken ist. (Man erhitzt auch wohl die zur Syrupsconsistenz eingedampfte Masse in einem Flammofen, zieht sie, sobald auf der Oberfläche keine Flamme wahrzunehmen, aus und bildet Haufen, welche langsam zu brennen fortfahren.) Die Calcinirpfanne wird täglich einmal geleert. Man verdampft in 24 Stunden etwa 9000 Quartier Schlempe, welche 40 Ctnr. Rübenmelasse von 42 bis 44° B. entsprechen, mit 44 Himpten eines Gemisches von 1/3 Braunkohle und 2/3 Steinkohle und erzielt 5 bis 5 1/2 Ctnr. Schlempekohle, welche inclusive Amortisation des Anlagecapitals auf etwa 8 Thaler zu stehen kommen und zu 20 Thaler verkauft werden. Die Schlempekohle, nach der Beschaffenheit der Melasse und der Art und Weise der Verarbeitung derselben auf Spiritus in der Zusammensetzung verschieden, wird methodisch ausgelaugt und die Lauge auf Melassenpotasche eingedampft.

Nach Kuhlmann enthält die Melasse 10 bis 12 Proc. Salze, davon 49 bis 60 Proc. mit alkalischer Basis. Aus der Schlempekohle lassen sich 50 bis 70 Proc. lösliche Salze, hauptsächlich kohlensaures Kali und Natron, dann schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Cyankalium, Schwefelcyankalium und geringe Mengen Chlorrubidium ausziehen, während der unlösliche Rückstand neben Kohle kohlensaure, phosphorsaure und schwefelsaure Alkalierdsalze, Eisenoxyd ꝛc. enthält. 100 Pfd. Rüben enthalten durchschnittlich wenigstens 12 Pfd. trockne Masse, welche 6 Proc. Asche, größtentheils aus kohlensaurem Kali bestehend, liefert.

Nach Sauerwein enthält die Schlempekohle der obigen Hannoverschen Fabrik 23 Proc. Unlösliches und 77 Proc. Lösliches, letzteres bestehend aus

Kohlensaurem Kali	31,40
Kohlensaurem Natron	23,26
Schwefelsaurem Kali	10,07
Chlorkalium	11,61
Kieselsäure und unterschwefligs. Kali	Spr.

Das Unlösliche ist zuweilen reich an Kalk, wenn man zur Erleichterung der Gährung die Melasse mit etwas Salzsäure versetzt und dieselbe demnächst durch Kalk neutralisirt.

Gohren fand in einer Schlempekohle in Wasser Lösliches 62,7, Unlösliches 19,6 und Feuchtigkeit 17,7 Proc. Die Trockensubstanz enthielt:

Kohle	9,159
Sand	5,962
Eisenoxyd und Thonerde	1,472
Kalk	2,078
Magnesia	0,378
Kali	33,028
Natron	4,028
Kieselsäure	0,649
Phosphorsäure	Spr.
Chlor	4,672
Schwefelsäure	1,229
Kohlensäure	19,956
Verlust	0,756
	83,378
Davon ab der dem Chlor entsprechende Sauerstoff	1,054
	82,324

Nach Kuhlmann und Esselens enthielt Schlempekohle — erhalten durch Neutralisiren der Schlempe mit Kalk, Abscheidung des Gipses, Abdampfen bis zur Syrupsdicke und Glühen im Flammofen unter stetem Umrühren —:

	a.	b.	c.
Kohlensaures Kali	23,6	33,7	28,98
" Natron	20,4	20,5	19,83
" Ammoniak	—	—	0,07
Chlorkalium	17,1	17,0	22,54
Schwefelsaures Kali	7,7	12,0	6,95
Cyankalium	—	—	1,60
Schwefelkalium	—	—	Spr.
Kieselsäure	—	—	0,11
Wasser	8,4	6,3	4,61
Unlösliches	22,8	10,5	15,31

a und c repräsentiren Proben mittlerer Güte, b eine vorzügliche und gut calcinirte Sorte.

Der in Wasser unlösliche Rückstand enthielt nach Esselens:

Phosphorsauren Kalk	5,70
Stickstoff	1,50
Kohlensaure Alkalien	0,30
Kieselsäure	1,60
Kohlensauren Kalk	57,00
Eisenoxyd	1,30
Kohle	32,00
Sand	0,60

Ducastel erhielt in roher und gereinigter Rübenpotasche:

	a.	b.
Kohlensaures Kali	31,68	67,20
Chlorkalium	12,28	26,09
Schwefelsaures Kali	1,33	2,91
Kohlensaures Natron	1,76	3,80
Kohle und Kieselsäure	7,75	—
Kohlensauren Kalk	16,15	—
Eisenoxyd und Thonerde	7,35	—
Kohlensaure Magnesia	2,13	—
Schwefelcalcium	7,12	—
Wasser	10,68	—

Kuhlmann fand:

Kohlensaures Kali	23,6	33,7
" Natron	20,4	20,5
Chlorkalium	17,1	17,0
Schwefelsaures Kali	7,7	12,0
Feuchtigkeit	8,4	6,3
Unlösliches	22,8	10,5

Lefevre fand die Schlempekohle verschiedener Rübenzuckerfabriken Frankreichs zusammengesetzt aus:

	Lens.	Dünkirchen.	Albüt.	Soissons.
Wasser und Unlöslichem	26,22	19,82	17,47	13,36
Schwefelsaurem Kali ...	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorcalcium	15,87	20,59	18,45	16,62
Chlorrubidium	0,13	0,15	0,18	0,21
Kohlensaurem Natron ..	25,52	19,66	19,22	16,54
Kohlensaurem Kali	23,40	29,90	42,13	50,05

1 Hectare Rübenland producirt 40000 Kilogr. Rüben, welche liefern

2350 Kilogr. Zucker,
1177 „ Melasse,
128 Kilogr. rohe Potasche,
1,75 Grm. Chlorrubidium.

Grandeau fand in französischen Fabrikaten 16 bis 21 kohlensaures Kali, 23 bis 50 kohlensaures Natron, 16 bis 21 Chlorkalium, 3 bis 13 schwefelsaures Kali, 14 bis 26 Unlösliches und Wasser.

Die nachstehende Zusammenstellung ergiebt die Zusammensetzung von aus Schlempekohle dargestellten Handelspotaschen:

Bezugsort.	Analytiker.	Qualität.	... Si	Unlösl.	Alkaligeh. als $KO.CO_2$ berechnet.	$KO.CO_2 + KO.HO$ berechn. als $KO.CO_2$	$NaO.CO_2$	$KO.SO_3$	KCl
Französische Rübenasche	Pesier	—	—	—	83,9	53,9	23,1	2,9	19,6
Desgl. von Valencienne	Grüneberg	—	—	—	98,5	79,0	14,3	3,9	2,8
Belgische rohe Rübenasche	„	1	—	—	65,2	43,0	17,0	4,7	18,0
„ „	„	2	—	—	51,2	34,3	13,0	11,0	23,5
Magdeburger rohe Rübenasche .	„	1	—	—	56,9	32,9	18,5	14,0	16,0
„ „ „ .	„	2	—	—	50,5	27,1	18,0	10,5	9,5
„ „ „ .	„	2	—	—	51,4	29,1	17,2	3,8	29,3
Unbekannt	Ducastel	—	—	—	—	67,20	3,80	2,91	26,09
Polnisch Weistritz in Schlesien ..	Schwarz	—	—	—	—	85	10	5	
Waghäusel	v. Groningen	—	0,700	0,183	—	94,392	Spr.	0,282	2,409
„	Keller	—	0,12	—	—	88,73	6,45	2,27	1,01

b) Zur Erzielung einer reineren Potasche, als sie nach der vorhergehenden Methode erhalten wird, wendet man nach Payen (Dingler's Journ. 123, 143) eine fractionirte Eindampfung der Rohlauge aus der Schlempekohle an, wobei eine concentrirte Lauge von 40° B. hauptsächlich schwefelsaures Kali und Chlorkalium fallen läßt, bei weiterem Eindampfen bis 45° hauptsächlich Chlorkalium, bis 50° B. ein Kali-Natron-Doppelsalz ($KO.CO_2 + NaO.CO_2 + 24\,HO$), welches letztere beim Schmelzen im Krystallwasser sich in festes kohlensaures Natron mit 1 Aeq. Wasser und eine Lösung von kohlensaurem Kali trennt, welche letztere der Gesammtmutterlauge zugesetzt wird. Diese giebt nach dem Eindampfen und Calciniren von Eisenoxyd röthlich gefärbtes Salz, welches noch weiter gereinigt werden kann durch Auslaugen, Abdampfen, Auskrystallisirenlassen von kohlensaurem Natron und Abdampfen der Mutterlauge zur Trockne. Ein solches Salz enthielt nach Kuhlmann 91,5 kohlensaures Kali, 5,5 kohlensaures Natron und 3,0 Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Aus 3960 Kilogr. Schlempekohle erfolgten 21 Proc. raffinirte Potasche. Nach Pesier hatten aus natronreichen Rüben gewonnene gereinigte Potasche und als Nebenproduct erhaltene Soda folgende Zusammensetzung:

Potasche.		Soda.	
Kohlens. Kali	76,440	Kohlens. Natron	59,000
„ Natron ..	16,330	„ Kali	7,410
Schwefels. Kali ..	1,197	Chlorkalium	10,400
Chlorkalium	4,160	Schwefels. Kali	0,896
Wasser	0,600	Krystallwasser u. Feuchtigkeit	21,400
Unlösliches	1,149	Unlösliches	0,894

Nach v. Liebig's Ansicht würde es rationeller sein, die Kalisalze der Melasse den Rübenfeldern zurückzugeben, statt sie in den Handel zu bringen.

Die Melassenpotasche, obgleich sie hohen alkalimetrischen Gehalt zeigt, ist z. B. gegen die russische wenig beliebt wegen ihres wechselnden Gehalts an kohlensaurem Natron, welches das Titriren erschwert und z. B. bei der Seifenbereitung, Blutlaugensalzbereitung u. s. w. unerwünscht ist. Auch kann der Gehalt an Cyanverbindungen störend wirken. Dagegen kann man die sodahaltige Potasche bei der Bereitung des Kalisalpeters aus Natronsalpeter benutzen.

3) Potasche aus Seealgen und Tangen*). Behuf der Jod- und Bromgewinnung werden diese eingeäschert, wobei eine halbverglaste Asche entsteht, welche man in Frankreich Varech oder Varec, in England und Schottland Kelp nennt. Bei der Verarbeitung derselben auf Jod (S. 416) erhält man als Nebenproducte Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Letzteres besteht ungefähr zur Hälfte aus schwefelsaurem Kali, zur anderen Hälfte aus 20 Proc. Wasser und 30 Proc. eines Gemenges von Kochsalz und Glaubersalz. Das Chlorkalium besteht aus 80 Proc. Chlorkalium, 11 bis 12 Proc. Chlornatrium und schwefelsaurem Natron und 8 bis 9 Proc. Wasser. Beide Producte enthalten außerdem variable Gemenge (1 bis 2, zuweilen 5 bis 6 Proc. und mehr) kohlensaures Kali und Natron, welche letzteren man wohl nebenbei auf gewöhnliche Weise gewinnt.

4) Potasche aus dem Schweiße der Schafwolle**). Nach den Untersuchungen von Chevreul enthält das Fett, welches die Schafe ausschwitzen (Woll-

*) Wagner's Jahresber. 1862, S. 243; 1863, S. 278; Neues Jahrb. d. Pharmacie Bd. 18, S. 288; Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861, Tome I, p. 441.

**) Chevreul in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 22, S. 227; Bd. 27, S. 57; Bd. 70, S. 256; Maumené und Rogelet in Dingler's Journ. 157, 156; Wagner's Jahresber. 1863, S. 275; 1865, S. 292; Donisthorpe's Wollschweißapparat in Dingler's Journ. 180, 430; Balard in Dingler's Journ. 182, 395.

schweiß, Sudorate de potasse, Suint), neben oxalsaurem Kalk Kali, zumeist in Verbindung mit einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen animalischen Säure. Maumené und Rogelet haben in der Nähe der großen Tuchfabriken von Reims, Elbeuf und Fourmus (Frankreich) diese animalische Quelle auf Potasche ausgebeutet. Die Wolle wird in Fässern einer methodischen Auslaugung mit kaltem Wasser unterworfen, bis man Laugen von 1,01 spec. Gew. erhält. Diese dampft man ab, erhitzt den kohligen Rückstand in Gasretorten, wobei Kohlenwasserstoff und Ammoniak sich entwickeln, die durch Gasreiniger geleitet werden, damit das Ammoniak zurückgehalten und brauchbares Leuchtgas erhalten wird. Der kohlige Rückstand wird in eisernen Fässern systematisch ausgelaugt, die Lauge auf 30 bis 50° B. verdampft und abgekühlt, wobei schwefelsaures Kali und Chlorkalium sich größtentheils abscheiden. Beim weiteren Abdampfen erhält man kohlensaures Kali, nach Balard mit bis 4 Proc. Chlornatrium. Sollte dasselbe noch etwas Schwefelkalium enthalten, so calcinirt man es noch oder behandelt es mit etwas Bleiweiß. Der ausgelaugte Rückstand enthält erdige Körper und eine kohlige Substanz, die wegen ihrer feinen Zertheilung als schwarze Farbe benutzt werden kann. Die Wollfabrikanten der oben genannten Orte waschen jährlich 27 Mill. Kilogr. Wolle, welche von 6,750000 Schafen geliefert werden, und erhalten davon 1,167750 Kilogr. Potasche im Werthe von 80- bis 90000 Pfd. St. Nach anderen Angaben erhält man von 1000 Kilogr. roher Wolle 140 bis 180 Kilogr. trocknes Kalisalz und die Hälfte etwa Potasche.

Dieser Industriezweig kann nur in den Mittelpunkten der Wollindustrie Eingang finden; der kleine Landwirth düngt mit den Wollwaschwasser am besten den Boden. Nach Hofmann würde durch größere Ausdehnung dieser Potaschenfabrikation der Agricultur der empfindlichste Schaden zugefügt werden.

5) Potasche als Nebenproduct bei Darstellung der Weinsteinsäure. Nach Wagner*) werden 19,8 Th. Weinstein durch 9,8 Th. kohlensauren Baryt neutralisirt, die vom weinsauren Baryt abgegossene klare Lösung von neutralem weinsauren Kali mit Barytwasser, welches 8,5 Th. Barythydrat enthält, zum Sieden erhitzt und so lange Kohlensäure eingeleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit kein Aetzkali mehr, sondern nur kohlensaures Kali enthält. Die vom weinsauren Baryt, den man durch Schwefelsäure zersetzt, abgegossene Lösung dampft man ab und calcinirt den Rückstand, welcher kohlensaures Kali enthält und vollkommen frei von kohlensaurem Baryt ist, wenn man während des Abdampfens zur Lauge eine sehr geringe Menge schwefelsaures Kali setzt, die Flüssigkeit sich klären läßt und dann vollends eindampft.

6) Potasche aus Chlorkalium (aus Carnallit oder als Nebenproduct gewonnen). Seitdem aus dem Staßfurter Carnallit Chlorkalium (S. 483) in großen Mengen billig gewonnen wird, hat man dasselbe nach Art des Leblanc'schen Sodabereitungsverfahrens (s. Natronsalze, Soda) zunächst in schwefelsaures Kali und dieses durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kalk und Kohle in kohlensaures Kali übergeführt. Nach Kopp bildet sich dabei eine verhältnißmäßig große Menge von Cyan- und Schwefelcyankalium, welche bei weiterer Verwendung der auch unscheinbar aussehenden Potasche, z. B. zur Bereitung von Kalisalpeter, schädlich sein können. Die Mutterlaugen sind in diesem Falle sehr explosiv und mit größter Vorsicht zu behandeln. Eine Potasche aus Staßfurt enthielt 79 Proc. kohlensaures Kali. Das Leblanc'sche Verfahren scheint zu Staßfurt und auch anderwärts (Dingler's Journ. 182, 389) ungünstig ausgefallen zu sein. Nach einem zur Zeit noch geheim gehaltenen Verfahren stellen Vorster und Grüneberg mittelst Chlorkaliums und Kieserits schwefelsaures Kali dar, z. B. im Jahre 1865 an 15000 Ctnr., welches zum größten Theil in Potasche umgewandelt ist, wahrscheinlich durch Glühen des Sulphates mit Kohle und nachherige Behandlung mit Kohlensäure (s. Soda). Hunter*) kocht unter Druck schwefelsaures Kali mit Kalkmilch, filtrirt unter Druck und leitet in das Filtrat Kohlensäure.

Man hat auch vorgeschlagen**), das Chlorkalium direct in Kalicarbonat überzuführen, z. B. nach Tilghmann durch Zersetzen mittelst Kieselsäure und Wasserdämpfen und Zerlegen des Kalisilicats mit Kohlensäure; nach Le Chatellier, Deville und Jacquemart, und Gossage durch Zersetzen mittelst Thonerdehydrats unter Mitwirkung überhitzter Wasserdämpfe und Zersetzung des Kalialuminats mittelst Kohlensäure. Clemm's Vorschläge***) scheinen sich auch nicht bewährt zu haben.

Potasche aus kalihaltigen Gesteinen (Feldspath, Granit 2c.). Schon früher haben sich Sprengel†), Turner††) und Muspratt†††) bemüht, aus kalihaltigen Gesteinen (Feldspath, Granit, Gneis 2c.) zuerst Alaun und daraus nach dem Leblanc'schen Sodaproceß Potasche darzustellen. Später gelang es Meyer*†) und Ward**†), praktische Methoden zur directen Erzeugung von Aetzkali oder Potasche aus diesen Materialien aufzufinden, welche aber durch die Entdeckung der reichen Kaliquellen im Carnallit neuerdings an Wichtigkeit verloren haben. Nach Ward wird feingemahlener Feldspath mit fein gepulvertem Flußspath, Kreide und Aetzkali gemengt und das Gemenge erhitzt. Auf je 1 Aeq. Thonerde und je 1 Aeq. Kieselsäure wendet man 3 Aeq. Kalk und so viel Flußspath an, daß dessen Fluor der im Gesteine enthaltenen Kalimenge äquivalent ist, etwa 7 bis 8 Th. in 100 Th. der Mischung. Man glüht in Gypsöfen, Gasretorten, Cementbrennöfen oder unter öfterem Umrühren in Flammöfen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und die Masse frittet. Diese wird methodisch ausgelaugt, wobei das Kali des Feldspathes als Aetzkali in Lösung

*) Wagner's Jahresber. 1861, S. 206.

*) Polyt. Centralbl. 1866, S. 1016.
**) Wagner's Jahresber. 1864, S. 197.
***) Wagner's Jahresber. 1865, S. 287.
†) Erdmann's Journ. f. ökonom. u. techn. Chem. Bd. 8, S. 220.
††) Wagner's chem. Technol. 1857, S. 140.
†††) Dingler's Journ. 143, 274.
*†) Dingler's Journ. 143, 274.
**†) Dingler's Journ. 150, 317.

geht. Man behandelt die Lösung mit Kohlensäure, wobei sich die in reichlicher Menge vorhandene Kieselsäure abscheidet, concentrirt die klare Lauge, läßt Soda auskrystallisiren und dampft die Mutterlauge ein, wobei sehr reine Potasche erfolgt. Meyer schied aus Feldspath mit 13,56 Proc. Kali und 0,36 Proc. Natron 9 bis 11 Proc. Alkalien ab. Der Rückstand vom Auslaugen kann zu Dünger oder Cement verwendet werden. Dullo*) zieht allen Aufschließungsmethoden für Feldspath diejenige mit Chlorcalcium vor.

Qualitative Prüfung der Potasche. Die Verunreinigungen der Potasche lassen sich durch nachstehende Reactionen erkennen: Erden. Man löst 10 bis 15 Grm. Potasche in dem etwa 20 = fachen destillirten Wasser, wobei die Erden unlöslich zurückbleiben und sich vor dem Löthrohr auf raschem Wege weiter prüfen lassen. Bei Anwesenheit von Schwefelkalium können auch die Schwefelungen von Kupfer, Eisen und Mangan im Rückstande bleiben. — Aetzkali. Man kocht die klare Lösung mit Chlorbariumlösung im Ueberschuß, wobei kohlensaurer, schwefelsaurer und Aetzbaryt entsteht. Letzterer geht ins Filtrat und giebt beim Einleiten einiger Blasen Kohlensäure in dasselbe nach dem Erkalten kohlensauren Baryt; auch bräunt das Filtrat Curcumapapier. — Natron. In der genau mit Salzsäure gesättigten Lösung giebt antimonsaures Kali einen körnigen Niederschlag; eine Weingeistflamme wird gelb gefärbt. — Kalksalze. Beim Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Zusatz von Ammoniak und kleesaurem Ammoniak weiße Trübung. — Schwefelkalium. Bräunung eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Papiers, wenn man dasselbe in eine Proberöhre hält, in welcher Potaschenlösung mit ganz verdünnter Salzsäure gesättigt wird. — Kieselsäure bleibt auf dem Filter zurück, wenn man die klare Lösung mit Salzsäure eindampft, in Wasser löst und filtrirt. — Chlor. Entstehung eines Niederschlages mit salpetersaurem Silberoxyd nach vorheriger Neutralisation mit Schwefelsäure. — Schwefelsäure. Niederschlag mit Chlorbarium, nachdem durch Salpetersäure übersättigt. — Salpetersäure. Entfärbung von Indigolösung bei Zusatz von Schwefelsäure bis zur Sättigung. — Eisen. Man übersättigt die Flüssigkeit wenig mit Salpetersäure, kocht etwas und setzt essigsaures Kali im Ueberschuß zu, wo sich dann Eisenoxydhydrat abscheidet. Neutralisirt man das Filtrat, fügt Ammoniak und Schwefelammonium zu und läßt einige Zeit stehen, so schlägt sich Schwefelmangan nieder. Beide Niederschläge lassen sich vor dem Löthrohr weiter prüfen. — Kupfer wird aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Schwefelwasserstoff dunkel ausgefällt. — Lackmus, um der Potasche die bläuliche Färbung des mangansauren Kalis zu ertheilen hinzugefügt, wird durch Weingeist mit bläulicher Färbung ausgezogen.

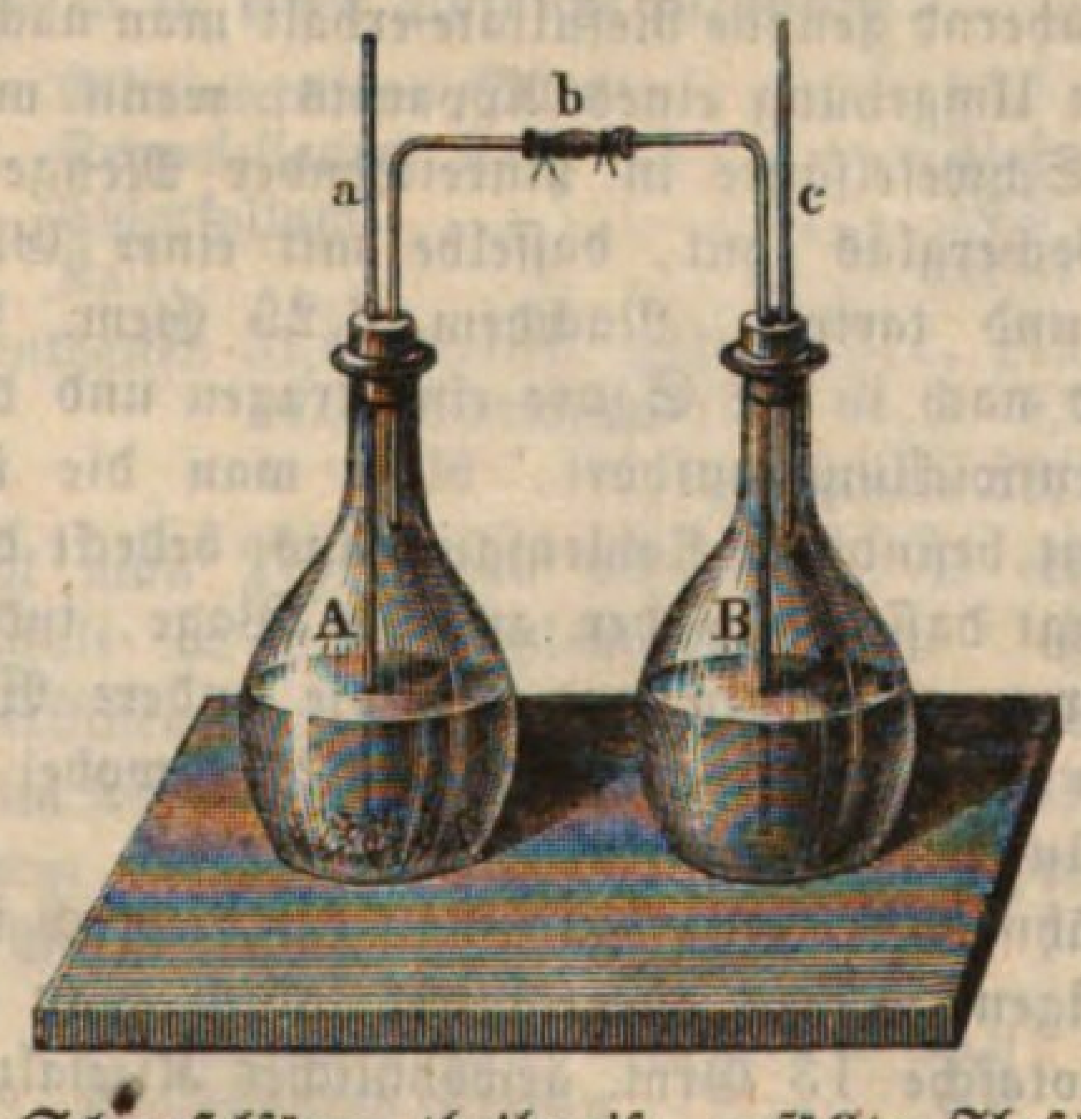
Quantitative Prüfung der Potasche. Der Handelswerth der Potasche hängt meist von ihrem Gehalte an kohlensaurem Kali und Aetzkali ab, kann aber nach den darin vorhandenen anderen Salzen mehr oder weniger variiren. Das kohlensaure Kali hat einen höheren Werth als Chlorkalium, letzteres wieder einen höheren als schwefelsaures Kali, und beide letzteren Salze sind für gewisse Industriezweige, z. B. bei der Seifenbereitung ohne Werth, während sie bei der Alaundarstellung nützlich sind. Für den Salpeterfabrikanten würde nach Grüneberg bei leidlichen Salpeterpreisen der Werth der einzelnen Bestandtheile der Potasche für jedes Procent etwa folgender sein: kohlensaures Kali 4, kohlensaures Natron $1\frac{1}{4}$, schwefelsaures Kali 1, Chlorkalium $1\frac{1}{2}$ Sgr. Kennt man die procentische Zusammensetzung einer Potasche, so wird sich nach diesen Zahlen ihr Werth berechnen lassen. Während der Seifenfabrikant also Chlorkalium und schwefelsaures Kali außer Acht läßt, bringt sie der Alaunfabrikant in Anrechnung.

Es genügt nun bald, nur den Gehalt der Potasche an kohlensaurem Kali und Aetzkali, beide als kohlensaures Kali gerechnet, zu bestimmen, bald bedarf es auch einer quantitativen Ermittlung der übrigen Bestandtheile und lassen sich dazu nachstehende Methoden verwenden:

1) Bestimmung des Gehalts an kohlensaurem Kali, und zwar

a) Nach der Methode von Fresenius und Will. Man ermittelt den Kohlensäuregehalt der Potasche durch Austreiben mittelst einer Säure aus dem Verlust und berechnet daraus den Gehalt an neutralem kohlensauren Kali. 31,8 Kohlensäure entsprechen 100 kohlensaurem Kali. Nimmt man 6,29 Grm. Potasche zum Versuche, so geben je 2 Centigrm. Gewichtsverlust 1 Proc. kohlensaures Kali an. Bei einem Gehalt an doppelt kohlensaurem Kali erhitzt man 10 Grm. Potasche zuvor anhaltend gelinde in einem lose bedeckten tarirten Porzellantiegel, findet aus dem Verlust die Feuchtigkeit und etwa entwichene Kohlensäure aus dem genannten Salze und wägt vom Rückstande 6,29 Grm. ab. Diese thut man in die Flasche A des Fresenius-Will'schen Apparats (Fig. 959), giebt etwas Wasser darauf, bringt damit

Fig. 959.



die mit Schwefelsäure theilweise gefüllte Flasche B in Verbindung, verschließt die Röhre a mit einem Wachspfropf oder einem Kautschukröhrchen mit eingestecktem

*) Polyt. Centralbl. 1865, S. 411.

Glasstäbchen, tarirt den Apparat und saugt durch die Röhre. *c* Luft aus, worauf die Schwefelsäure aus *B* in *A* übersteigt und die Kohlensäure austreibt, welche durch *b* entweicht und beim Durchstreichen der Schwefelsäure etwa mitgerissene Wassertheile an dieselbe abgiebt. Entwickelt sich nach wiederholtem Ansaugen von Luft keine Kohlensäure mehr, so öffnet man die Röhre *a*, saugt durch *c* in *A* und *B* enthaltene Kohlensäure aus, schließt die Röhre wieder, wägt den Apparat nach dem Erkalten und findet aus dem Verlust in obiger Weise den Gehalt an kohlensaurem Kali.

Man kann sich zu diesem Versuche auch der gewöhnlichen leichteren Apparate zur Ermittlung der Kohlensäure bedienen, z. B. des in Fig. 960 dargestellten. *a* Glaskölbchen zur Aufnahme von Schwefelsäure und Wasser. *b* Glasröhrchen mit Potasche ($^1/_2$ bis 1 Grm.), am Platindraht *c* in *a* eingehängt. *d* Kautschukröhre mit Glasstäbchen zum Verschluß der Röhre *e*. *f* Chlorcalciumrohr, durch das in der Kautschukröhre *h* befindliche Glasstäbchen *g* verschließbar. Nachdem der Apparat gewogen, neigt man den Kolben etwas, so daß die Potasche aus *b* in die Säure in *a* gelangt, worauf die entwickelte Kohlensäure durch das unverschlossene Chlorcalciumrohr *f* ausströmt. Hört

Fig. 960.



die Kohlensäureentwicklung auf, so nimmt man *d* weg, saugt bei *h* die Kohlensäure aus, schließt beide Endröhren wieder und wägt den erkalteten Apparat.

Annähernd genaue Resultate erhält man nach Mohr ganz mit Umgehung eines Apparats, wenn man verdünnte Schwefelsäure in hinreichender Menge in ein hohes Becherglas thut, dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt und tarirt. Nachdem 6,29 Grm. Potasche nach und nach in die Säure eingetragen und die Kohlensäureentwicklung aufhört, bläst man die über der Flüssigkeit befindliche Kohlensäure aus, bedeckt das Glas und bringt dasselbe wieder auf die Wage, indem man 6,29 Grm. zur Tara und auf die andere Wagschale bis zum Gleichgewicht Gewichte legt, wobei sich der Kohlensäureverlust ergiebt.

In ähnlicher Weise kann man den Versuch in einem langhalsigen Kolben vornehmen, indem man zu 6,29 Grm. Potasche 13 Grm. gewöhnliches Kleesalz in etwa erbsengroßen Stücken hinzufügt. Erhielt man bei diesem Versuch z. B. einen Gewichtsverlust von 1,80 Grm., so enthält die Potasche 90 Proc. kohlensaures Kali.

Bei einem Gehalt an Schwefelkalium bedarf es eines Zusatzes von etwas neutralem chromsauren Kali, mit welchem sich der auf Zusatz von Säure entwickelte Schwefelwasserstoff in Chromoxyd und Schwefel umsetzt.— Kohlensaure Erden müssen abfiltrirt werden, bevor man das durch Abdampfen zu concentrirende Filtrat weiter behandelt. — Aetzkali verwandelt man vor dem Versuche dadurch in kohlensaures Kali, daß man 6,29 Grm. Potasche mit 3 bis 4 Th. reinem Quarzsand zerreibt, $^1/_4$ bis $^1/_3$ von dem Gewichte der Potasche kohlensaures Ammoniak hinzumengt, das Gemenge in einen Porzellantiegel thut, so viel Wasser auf dasselbe tröpfelt, als es einzusaugen vermag, einige Zeit stehen läßt, gelinde bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit erhitzt und das Gemenge in obiger Weise untersucht. Der Sand befördert ein leichteres Ablösen vom Tiegel und verhindert ein Verspritzen, das kohlensaure Ammoniak verwandelt das Aetzkali in kohlensaures Salz. War gleichzeitig Schwefelkalium vorhanden, so befeuchtet man das Gemenge statt mit Wasser mit Aetzammoniak. Man erfährt den Aetzkaligehalt als solchen aus der Differenz, wenn man eine Probe mit und eine ohne kohlensaures Ammoniak anstellt. — Kohlensaures Natron muß auf die weiter unten angegebene Weise bestimmt werden.

b) Nach der volumetrischen Methode von Gay-Lussac und Mohr. Während die veraltete Descroizille'sche Methode nur vergleichende Werthe giebt, indem man sich willkürliche Grade durch Anwendung einer Probesäure schafft, welche durch Verdünnen einer nicht immer gleichen englischen Schwefelsäure auf ein gewisses Volum dargestellt wird, — so weist Gay-Lussac's volumetrisches Verfahren den wirklichen Alkaligehalt nach, insofern man es nur mit einem Alkali zu thun hat.

Man löst 6.92 Grm. ($^1/_{10}$ Aeq.) der nöthigenfalls geglühten Potasche in einem Kolben in heißem Wasser, setzt so viel Lackmustinctur hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt wird, und läßt aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten in C.-C. eingetheilten Bürette (Bd. I. S. 568) so lange Normalschwefel- oder besser Kleesäure (Bd. I. S. 564) hinzu, bis die blaue Farbe deutlich roth geworden ist. Dann erhitzt man die Flüssigkeit zum völligen Austreiben der Kohlensäure bis zum Kochen und fügt so viel Normalnatronlösung (Bd. I. S. 566) aus einer Bürette hinzu, bis die rothe Farbe der Lösung gerade wieder in Blau zurückgeht. Am deutlichsten sieht man den Farbenwechsel des Lackmus (Bd. I. S. 569) beim zerstreuten Tageslichte, nicht im Sonnenschein, und zwar am besten bei einer weißen Unterlage von Papier oder Porzellan. Die verbrauchten C.-C. von der Normalnatronlösung werden von denen der Normalsäure abgezogen; die Differenz ergiebt dann direct die Procente an kohlensaurem Kali.

Wollte man, wie nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, nur mit Normalsäure operiren, so tritt der Uebelstand ein, daß die entweichende Kohlensäure auf das Pigment wirkt, welches den Eintritt der Neutralisation anzeigen soll. Das Lackmus nimmt erst eine bläulichrothe, dann eine weinrothe Färbung an, ehe die zur Zersetzung des kohlensauren Salzes erforderliche Säuremenge zugesetzt ist. Erhitzt man die Flüssigkeit

dann zum Kochen, so entweicht die Kohlensäure und das Lackmus wird wieder blau. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle setzt man nach Mohr's Vorschlag überschüssige Säure zu und titrirt diese durch Normalalkalilösung zurück, bis gerade die rothe Farbe verschwindet.

Die Vortheile und Nachtheile der Oxalsäure als Normalflüssigkeit im Vergleich zu Schwefelsäure sind bereits Bd. I. S. 564 erwähnt. Für gewöhnliche Zwecke ist die Oxalsäure bequemer. Die im Handel vorkommende Oxalsäure enthält meistens eine geringe Menge vierfach oxalsaures Kali, was man daran erkennt, daß eine Probe der Säure, auf einem blanken Platinblech erhitzt, einen geringen Rückstand hinterläßt. Um sie hiervon zu befreien, übergießt man sie mit so viel kochendem destillirten Wasser, daß dieses nur ungefähr die Hälfte der Säure löst, filtrirt die Flüssigkeit rasch durch ein faltiges Filter und läßt erkalten. Es krystallisirt dann eine chemisch reine Säure aus, weil das saure oxalsaure Kali schwerer löslich ist als die Säure und in dem ungelösten Rückstande bleibt. Nach dem Abgießen der Mutterlauge sammelt man die Krystalle auf einem Trichter, spült sie mit etwas Wasser ab und läßt sie dann auf Filtrirpapier ausgebreitet an der Luft trocknen. Die so gereinigte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, ihr Aequivalentgewicht ist 63.

63 Grm. der chemisch reinen Oxalsäure werden mit größter Sorgfalt abgewogen und in eine Flasche geschüttet, welche bis zu einer am Halse angebrachten Marke genau 1 Liter faßt. Hierin löst man sie in Wasser, gießt die Flasche bis nahe zu der Marke voll, bringt die Temperatur der Flüssigkeit durch Eintauchen der Flasche in kaltes oder warmes Wasser genau auf 14° und fügt dann mit einer Pipette sorgfältig so viel Wasser zu, daß die Flüssigkeit gerade bis zu der Marke reicht. Diese Normalprobesäure dient zu allen alkalimetrischen Bestimmungen.

Da 1 Liter dieser Säure zur Neutralisation des in Grammen ausgedrückten Aequivalentgewichts der zu prüfenden Körper erforderlich ist, so wird der zehnte Theil des Liter oder 100 C.-C. dem zehnten Theil des Aequivalentgewichts oder Decigrammen Substanz entsprechen. In diesem Verhältniß hat man nicht mit unmäßig großen Flüssigkeitsmengen zu operiren und die Quantität der abzuwägenden Substanz bleibt hinreichend groß, um genaue Wägung zuzulassen. 1 C.-C. der Lösung entspricht dann jedesmal 1 Proc. der Substanz, — für alle Zwecke des Handels ist dies hinreichend genau; will man mit größerer Schärfe operiren, so kann man Meßinstrumente anwenden, die in 0,2 C.-C. getheilt sind, bei denen man dann bis auf 0,1 C.-C. oder 0,1 Proc. ablesen kann.

Dadurch, daß gewisse Beimengungen in der Potasche (kohlensaure Kalk- und Magnesiasalze, Soda, Schwefelkalium, kieselsaures Alkali ꝛc.) sich gegen die Normalsäure ebenso verhalten, wie kohlensaures Kali, können Fehler entstehen, welche sich auf nachstehende Weise beseitigen lassen. **Kohlensaure Alkalierdsalze** entfernt man durch Abfiltriren; **Schwefelkalium** durch gelindes Glühen mit einer Messerspitze voll chlorsaurem Kali im Porzellantiegel, zur Bildung von schwefelsaurem Salz, dann Auflösen. **Kieselsaures Kali**, gewöhnlich nicht über 1 Proc., läßt sich übersehen, da es in vielen Fällen eben so wirksam ist, wie kohlensaures Kali. **Soda** bestimmt man entweder mittelst Pesier's Natrometer (Dingler's Journ. Bd. 123, S. 135) oder auf eine der unten angegebenen Methoden. Sind kohlensaure Erden zugegen, so wägt man 13,84 Grm. der Potasche ab, löst sie im 200 C.-C.-Glas, füllt bis zur Marke und läßt die Lösung durch ein faltiges Filter unmittelbar in ein 100 C.-C.-Glas fließen. Das Filter darf vor der Filtration nicht angefeuchtet werden, weil sonst der Titer der Lösung verändert werden würde. Die 100 C.-C. der Lösung entsprechen dann fast genau den anzuwendenden 6,92 Grm. Potasche; man verfährt damit auf gewöhnliche Weise.

Zur Bestimmung des kohlensauren Kalis in der **Holzasche** wägt man eine größere Menge, z. B. das Fünffache, also 34,60 Grm. davon ab, rührt sie mit kochendem Wasser an und filtrirt die Lösung in die 500 C.-C.-Flasche, der Rückstand auf dem Filter wird mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Das Glas mit der Lösung wird dann in kaltem Wasser abgekühlt, die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und 100 C.-C. davon zur Prüfung verwendet. Die erforderlichen Cubikcentimeter Säure geben die Procente an kohlensaurem Kali. Die übrigbleibende Flüssigkeit kann zu Controleversuchen benutzt werden.

2) **Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile in der Potasche.** Nach Grüneberg (Polyt. Centr. 1833, S. 1322) ermittelt man nach Gay-Lussac's Verfahren den Alkaligehalt als kohlensaures Kali, das Chlor nach Mohr mittelst titrirter Silberlösung (Bd. I. S. 1351), die Schwefelsäure nach Demselben mit salpetersaurem Bleioxyd oder Chlorbarium (Bd. I. S. 943), scheidet das Kali ebenfalls nach Mohr als Weinstein ab, berechnet sämmtliches gefundenes Chlor als Chlorkalium, sämmtliche Schwefelsäure auf schwefelsaures Kali und den an Chlor und Schwefelsäure nicht gebundenen Rest Kali als kohlensaures Kali. Bringt man letzteres von den auf alkalimetrischem Wege gefundenen Potaschenprocenten in Abzug, so läßt sich der Rest im Verhältniß von 69,1 : 53,0 auf Soda berechnen, wie folgendes Beispiel ergiebt:

Es seien in einer Potasche gefunden

Alkalimetrischer Gehalt	51,1
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,5
Kali	52,87

Nun enthalten 31,4 schwefels. Kali	17,00	Kali
14,5 Chlorkalium	9,18	„
zusammen	26,18	Kali.

Zieht man 26,18 von 52,87 ab, so erhält man 26,69 Kali = 38,9 kohlensaures Kali. Diese vom alkalimetrischen Gehalt 51,1 subtrahirt, geben 12,2, welche, im Verhältniß von 69,1 : 53,0 auf Soda berechnet, einem Sodagehalt von 9,3 Proc. entsprechen, so daß die Potasche enthält:

Kohlensaures Kali	38,9
Kohlensaures Natron	9,3
Schwefelsaures Kali	31,4
Chlorkalium	14,9
Wasser und Unlösliches	5,5

Bei Bestimmung des **Wassergehalts** stellt man den Potasche enthaltenden schwach geglühten Tiegel während des Erkaltens, um eine neue Absorption von Feuchtigkeit zu verhüten, auf einen Dreifuß in einem mit Chlorcalcium versehenen dicht bedeckten Glase.

Eine einfache Methode, den **Natrongehalt** direct zu bestimmen, besteht darin (Dingler's Journ. Bd. 88, S. 57), daß man eine gewogene Menge der Potasche mit Essigsäure sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne dampft und den Salzrückstand in der Kälte mit absolutem Alkohol behandelt, von welchem nur essigsaures Kali und Natron ausgezogen werden. Man dampft die Lösung der letzteren zur Trockne, löst in destillirtem Wasser und fügt eine Auflösung von antimonsaurem Kali (dargestellt durch Erhitzen von 1 Th. Antimon und 6 Th. Salpeter, Auslaugen der Masse mit kaltem Wasser, Behandeln mit Wasser in der Siedhitze und Filtriren) hinzu, wodurch antimonsaures Natron gefällt wird, welches man auswässert und glüht. 100 Th. desselben enthalten 15,61 Natron. Man kann auf diese Weise noch 1/2 Proc. Soda nachweisen.

Neuerdings hat Gräger*) nachstehende Methode zur Prüfung von Potasche auf den Natrongehalt angegeben:

Man löst 6,911 Grm. Potasche zu 100 C.-C. Wasser auf, läßt absetzen, filtrirt und bestimmt das Unlösliche durch Auswaschen und Glühen. 10 C.-C. des Filtrats, welche 0,6911 Grm. Potasche entsprechen, prüft man alkalimetrisch; 10 bis 20 C.-C. durch Salpetersäure neutralisirt und mit etwas einfach chromsaurem Kali versetzt dienen zur Bestimmung des auf Chlorkalium zu berechnenden Chlorgehalts mittelst Zehntsilberlösung (I. 1351); 10 bis 20 C.-C. mit Salzsäure übersättigt, mit 5 C.-C. oder mehr Normalchlorbariumlösung versetzt, zum Kochen erhitzt, aus der heißen Lösung der überschüssige Baryt als kohlensaurer Baryt durch kohlensaures Ammoniak und Ammoniak gefällt, filtrirt, Niederschlag ausgewaschen, nebst Filter in die zur ursprünglichen Fällung dienende Flasche zurückgebracht und mit eben so viel C.-C. Salpetersäure übergossen, als Chlorbarium angewendet war, etwas erwärmt und nach erfolgter Abkühlung der Ueberschuß der Säure durch Normalammoniak zurückgemessen. Bei Anwendung gleicher Volume Chlorbarium und Salpetersäure wird die Rechnung vereinfacht, indem man nur die verbrauchten C.-C. Ammoniak von denen des Chlorbariums abzuziehen braucht, wo dann der Rest von letzterem der zur Fällung von schwefelsaurem Baryt verbrauchten Menge entspricht. Die gefundene Schwefelsäure wird auf schwefelsaures Kali berechnet.

Aus dem Gehalt der Potasche an Unlöslichem, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kali und Natron zusammen (alkalimetrisch oder durch die Differenz gefunden) läßt sich nun der Gehalt an letzterem finden.

Fand man z. B. nach den vorigen Versuchen in 6,91 Grm. Potasche

0,0589	Grm.	Rückstand,
0,1827	„	Chlorkalium,
1,5550	„	schwefelsaures Kali,
1,7966		

so ergiebt die Differenz 6,91 — 1,7966 einen Gehalt an 5,1134 Grm. kohlensauren Alkalien. Wäre dies reines kohlensaures Kali, so würde man bei der alkalimetrischen Probe zur Sättigung $\frac{5,1134 \times 100}{6,911} = 74$ C.-C. Normalsalpetersäure verbraucht haben; erfordert der Versuch jedoch z. B. 79 C.-C., so ergiebt sich, daß die Potasche Natron oder Soda enthält. Um die Menge der letzteren zu finden, müssen die Mengen Kohlensäure in Rücksicht gezogen werden, welche beide Alkalien in einfach kohlensaure Salze verwandeln, nämlich kohlensaures Kali enthält den 0,31833 und kohlensaures Natron den 0,4151 Th. seines Gewichts Kohlensäure. Bezeichnet man das kohlensaure Kali mit x, das kohlensaure Natron mit y, so werden die relativen Kohlensäuremengen ausgedrückt durch $0,31833\,x + 0,41510\,y = 1,738$ Grm. (79 C.-C. Salpetersäure normal). Ferner ist $x + y = 5,1134$ Grm.

Wird zur Bestimmung von y zunächst x dadurch eliminirt, daß man die zweite Gleichung mit dem Coefficienten von x aus der ersten multiplicirt und das Product von der ersten Gleichung abzieht,

$$\begin{array}{r} 0,31833\,x + 0,41510\,y = 1,7380 \\ 0,31833\,x + 0,31833\,y = 1,6277 \\ \hline 0,09677\,y = 0,1103 \end{array}$$

so ergiebt sich $y = \frac{0,1103}{0,09677} = 1,14$ Grm. kohlensaures Natron und $x = 5,1134 - 1,14 = 3,9734$ kohlensaures Kali.

In 100 Th. enthält danach die Potasche:

Kohlensaures Kali	57,56
„ Natron	16,50
Schwefelsaures Kali	22,45
Chlorkalium	2,64
Unlöslichen Rückstand	0,85
	100,00

Zur Erleichterung der Berechnung hat Gräger behufige Tabellen aufgestellt.

Nach Balard (Dingler's Journ. 182, 395) findet man auf einfachere Weise einen Sodagehalt in der Potasche, wenn man einige Gramm von letzterer mit einem geringen Ueberschuß von reiner Salzsäure neutralisirt, einen kleinen Ueberschuß von Barytwasser und Chlorbarium giebt, filtrirt, aus dem schwach alkalischen Filtrat durch kohlensaures Ammoniak in geringem Ueberschuß überschüssigen Baryt ausfällt, nochmals filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zum völligen Verschwinden des Salmiaks erhitzt, nun in 1 Grm. des aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Salzgemenges mittelst salpetersauren Silbers den Chlorgehalt genau bestimmt und daraus nach Anthon's Verfahren (S. 491) den Kali- und Natrongehalt berechnet.

Anwendung der Potasche. Dieselbe wird unter Anderem benutzt in der Färberei, Bleicherei, zum Seifensieden, zur Glas- und Smaltebereitung, Töpferei, zur Darstellung von Cyankalium, Salpeter, Alaun und anderen Kalisalzen im rohen oder gereinigten Zustande (S. 505).

Zweifach kohlensaures Kali, $KO.CO_2$ +

*) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 97, S. 496.

$HO . CO_2$ oder $KHCO_3$ mit 47,00 Kali, 44,00 Kohlensäure und 9,00 Wasser.

Eigenschaften. Krystallisirt in durchsichtigen, nicht zerfließlichen monoklinen Säulen, an der Spitze gewöhnlich zweiflächig zugeschärft und in der Hitze neben dem Wasser die Hälfte der Säure verlierend; auch beim Kochen (schon bei 70 bis 80° C.) der Lösung entsteht einfaches Salz. Luftbeständig und schwach alkalisch schmeckend und ebenso reagirend. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser

bei °C.	Salz.
0	19,61
10	23,23
20	26,91
30	30,57
40	34,15
50	37,92
60	41,35
70	45,24

Nach anderen Angaben löslich in 4 Th. Wasser von 18,75° und 1,2 Th. siedendem Wasser; die kalt gesättigte Lösung hält 20, die heiß gesättigte 41,6 Proc. Salz. Unlöslich in Alkohol.

Darstellung. Leitet man durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali (1 Salz und 1 Wasser) Kohlensäure, so wird so viel Kohlensäure absorbirt, wie das neutrale Salz enthält; es bildet sich dabei zweifach saures Salz, welches in Wasser weit schwerer löslich ist und sich daher zum Theil krystallisirt ausscheidet. Anfangs ist die Absorption der Kohlensäure ziemlich vollständig; in dem Maße aber, wie die Sättigung fortschreitet, geht mehr und mehr Gas durch die Flüssigkeit, ohne aufgenommen zu werden. Man erleidet daher großen Verlust an Kohlensäure. Weit zweckmäßiger ist eine von Wöhler angegebene Bereitungsmethode. Eine Glasflasche, in welche eine Schenkelröhre bis auf den Boden reicht, wird mit schwach angefeuchteter Weinsteinkohle gefüllt und in ein geräumiges Gefäß mit kaltem Wasser gestellt. Verbindet man dann die Schenkelröhre mit einem Kohlensäureapparate, so wird die Kohlensäure in den unteren Schichten der Weinsteinkohle sofort absorbirt und steigt allmälig zu den oberen Schichten, sobald die unteren ziemlich gesättigt sind. Durch die lebhafte Absorption wird die Temperatur anfangs so erhöht, daß schon gebildetes zweifach saures Salz wieder zersetzt werden könnte, wenn man nicht durch Abkühlung von außen für eine Temperaturerniedrigung sorgte. Zweckmäßig kann man den Apparat so einrichten, daß die Kohlensäure in dem Maße zugeführt wird, wie die Masse sie absorbirt. Man erreicht dies einfach dadurch, daß man die Entwicklung in einem nach dem Princip der Döbereiner'schen Feuerzeuge construirten Apparate vornimmt. In einem geräumigen cylindrischen Gefäße steht auf einer Unterlage ein gewöhnlicher Blumentopf, den man mit Marmorstückchen füllt, über denselben stülpt man eine Glasglocke, deren Tubulus eine mit einem Quetschhahn zu verschließende Röhre trägt. Füllt man das äußere Gefäß mit Salzsäure, so wird diese die Marmorstücke nicht erreichen können, weil sie durch die in der Glocke enthaltene Luft von der Säure getrennt sind. Oeffnet man dagegen den Hahn, so steigt die Flüssigkeit in die Glocke, steigt durch die Oeffnung am Boden des Topfes und setzt sich mit der im äußeren Gefäß enthaltenen ins Niveau. Die durch die Zersetzung des Marmors frei werdende Kohlensäure entweicht durch das im Tubulus luftdicht befestigte Rohr, so lange man den Quetschhahn geöffnet hält; verschließt man diesen, so treibt die sich noch entwickelnde Kohlensäure die Flüssigkeit aus der Glocke in das äußere Gefäß zurück, wodurch die fernere Entwicklung aufgehoben wird, da der Marmor nicht mehr mit Säure in Berührung ist.

An dem Ableitungsrohr bringt man eine Waschflasche an und verbindet diese mit der mit Weinsteinkohle gefüllten Flasche, welche aber mit einem zweimal durchbohrten Kork luftdicht verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung des Korks geht die Zuleitungsröhre der Kohlensäure, in der zweiten ist eine in einem Kautschukröhrchen endende gerade Glasröhre eingepaßt.

Anfangs entwickelt man einen kräftigen Strom von Kohlensäure, um die Luft aus dem Apparate zu treiben. Sobald dies geschehen ist, verschließt man das Kautschukröhrchen der Absorptionsflasche mit einem Quetschhahn, der hier ebenso wirkt wie früher auf der Entwicklungsflasche. So lange der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, kann keine fernere Entwicklung stattfinden; in dem Maße, wie die Kohlensäure aber von dem kohlensauren Kali absorbirt wird, steigt die Salzsäure in die Glocke und macht eine neue Menge Kohlensäure frei. Die Waschflasche dient dabei zur Controle der Operation; so lange noch Blasen von Kohlensäure durch das Wasser gehen, findet noch Absorption Statt, der Proceß ist beendet, wenn keine Kohlensäure mehr verbraucht wird. Dieser außerordentlich zweckmäßige Apparat ist von Mohr eingeführt.

Ganz ähnlich arbeitet man im Großen, nur verwendet man statt der theuren Weinsteinkohle ein Gemenge von gereinigtem kohlensauren Kali und Kohle. Die letztere fügt man gleich beim Eindampfen der Lauge im Verhältniß von 4 Th. trocknem Salz auf 1 Th. grobkörnigen Kohlenpulvers zu. Statt dieses Gemenges erhält man nach Liebig eine der Weinsteinkohle ähnliche billigere Masse, wenn man einen mit wenig kaltem Wasser bereiteten Auszug von 4 Th. Potasche mit 1 Th. Kartoffelstärkmehl mengt, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht. Die eingetrocknete Masse wird mit etwas Wasser besprengt und auf flachen hölzernen Hürden ausgebreitet. Als Absorptionsapparat dient ein hölzerner Kasten von 6 Fuß Länge, Breite und Tiefe, dessen Fugen durch aufgeleimte Brettchen möglichst gedichtet sind; an der einen Seite befindet sich eine Thür durch welche die Hürden eingeschoben werden. Der Kasten wird ganz mit letzteren gefüllt. Die Kohlensäure entwickelt man in mehreren großen Woulff'schen Flaschen von Steingut, durch deren weite Oeffnungen 10 bis 12 Pfund schwere Stücke eines dichten Kalksteins (Kreide, Marmor, Magnesit) eingetragen werden. Die Flasche wird dann so rasch wie möglich bis zu $^2/_3$ ihrer Höhe mit concentrirter Salzsäure gefüllt und die Oeffnung durch einen mit einem Rande von plastischem Thon versehenen Ziegeldeckel verschlossen. Die Kohlensäure entwickelt sich ganz gleichmäßig und langsam, sie entweicht durch ein in der engen Oeffnung der Flasche befestigtes Rohr

von Guttapercha, wird zuerst durch eine ähnliche mit feuchtem Werg gefüllte Flasche geleitet, um Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, und geht dann durch ein Guttapercha-Rohr in den Kasten, wo sie begierig von der kohligen Masse absorbirt wird. — Neuere Methoden der Kohlensäurebereitung im Großen bestehen darin, daß man nach Ozouf Kohks in einem mit feuerfesten Steinen gefütterten Schachtofen verbrennt, die Gase behuf Abkühlung und Waschung durch einen Cylinder führt, durch welchen ein Wasserstrom geleitet wird, und sie aus diesem Cylinder nach einer Reihe von Gefäßen führt, welche eine kalte Lösung von kohlensaurem Natron von 9° B. enthalten. Die Sodalauge tritt aus einem Gefäße in das andere und wenn sie aus dem letzten Recipienten fließt, so ist alles einfach kohlensaure Natron in doppelt kohlensaures verwandelt, während den Gasen beigemengter Stickstoff, Kohlenoxyd ꝛc. in die Luft entweichen. Die Natronbicarbonatlösung, in einem Troge angesammelt, wird aus demselben in einen Cylinder gepumpt und hier auf 100° C. erhitzt, wobei 1 Aeq. Kohlensäure abgegeben und das zurückbleibende einfach kohlensaure Natron in vorhinniger Weise verwendet wird. Kayser saugt mittelst einer Pumpe die beim Kalkbrennen mit Kohksfeuerungen an der Peripherie des Ofens gebildete Kohlensäure durch mehrere communicirende Kästen mit Wasser und Kalkstücken, welche letztere vorhandene schweflige Säure aufnehmen, und preßt die Kohlenoxyd und Stickstoff enthaltende Kohlensäure mittelst der Pumpe an ihren Bestimmungsort.

Auch über gährender Branntweinmaische oder über einer Lösung von Rohrzucker in lauwarmem Wasser, welche durch etwas Hefe in Gährung versetzt ist, läßt sich die kohlige Masse mit Kohlensäure sättigen.

Die hinreichende Sättigung erkennt man daran, daß eine klare Lösung des Salzes beim Vermischen mit Quecksilberchlorid keinen rothgelben Niederschlag, sondern nur eine weiße Trübung hervorbringt.

Die Reindarstellung des zweifach kohlensauren Kalis ist nicht ohne Schwierigkeit, da es außerordentlich leicht beim Erwärmen zersetzt und in einfach kohlensaures Kali verwandelt wird. Diese Zersetzung ist nie ganz zu vermeiden, man sucht sie dadurch zu verringern, daß man die Flüssigkeit nie länger erwärmt, als irgend zur Lösung des Salzes erforderlich ist, und dabei überhaupt eine Temperatur von 70 bis 80° nie überschreitet. Man erwärmt zu dem Zwecke in einem eisernen Kessel Wasser bis auf diese Temperatur, trägt so viel der schwarzen Masse in dasselbe ein, daß rasch eine gesättigte Lösung entstehen muß, rührt mit einem hölzernen Spatel fortwährend um und wartet, bis die erste Temperatur wieder erreicht ist. Dann zieht man das Feuer weg, läßt die Kohle absetzen und filtrirt die Lauge durch einen leinenen Spitzbeutel in irdene Schalen, welche zum Erkalten in einen kühlen Raum gebracht werden. Der Rückstand wird noch einmal mit warmem Wasser angerührt und diese verdünntere Flüssigkeit zum Ausziehen frischer Massen benutzt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge benutzt man ebenfalls, um das rohe Salz zu lösen. Die Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt und mit Wasser abgespült; sie sind gewöhnlich nicht hinreichend rein, sondern enthalten eine gewisse Menge Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Um diese zu entfernen, verfährt man mit dem krystallisirten Salze wie mit der kohligen Masse, nur verwendet man dazu kleinere Gefäße. Auf einem Sandbade erwärmt man destillirtes Wasser in Porzellan- oder Steingutschalen, trägt so viel Salz hinein, daß sich nicht alles lösen kann, und gießt die Flüssigkeit, sobald eine kleine Probe derselben beim Erkalten Zeichen von Krystallisation zeigt, in andere Gefäße ab. Das umkrystallisirte Salz giebt kaum noch eine Reaction auf Schwefelsäure oder Chlor, nöthigenfalls reinigt man es durch eine dritte Krystallisation. In den Mutterlaugen häufen sich die fremden Salze und das durch Entweichen von Kohlensäure entstandene einfach kohlensaure Kali immer mehr an, so daß man sie zuletzt nicht mehr zum Lösen frischer Substanzen gebrauchen kann. Je nach ihren Beimischungen verwendet man sie auf verschiedene Weise. Die reinsten Laugen werden wieder mit Kohle eingedampft und von Neuem mit Kohlensäure gesättigt, die etwas weniger reinen werden zur Trockne verdampft und liefern gereinigte Potasche, die schlechtesten Laugen können nur zur Darstellung von schwefelsaurem Kali u. dergl. gebraucht werden.

Prüfung. Das reine Salz ist weiß, in Wasser vollkommen löslich, zerfließt nicht an feuchter Luft und seine Lösung in kaltem Wasser erzeugt in reiner Lösung von Quecksilberchlorid einen weißen, keinen ziegelrothen Niederschlag (von einfach kohlensaurem Kali). Uebrigens prüft man das Salz wie Potasche. Behuf alkalimetrischer Untersuchung wägt man 10,02 Grm. zur Probe ab (S. 524), um gleich den Procentgehalt an kohlensaurem Kali zu erfahren.

Anwendung. Das Salz dient als Reagens und kann, wenn mittelst gereinigter Potasche dargestellt, zur Fabrikation sehr reinen kohlensauren Kalis verwendet werden (S. 502).

Einfach schwefelsaures Kali, $KO.SO_3$ oder KSO_4 mit 54,08 Kali und 45,92 Schwefelsäure.

Eigenschaften. Krystallisirt in harten, bitterschmeckenden, farblosen, luftbeständigen sechsseitigen Säulen von 2,66 spec. Gew., schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in Weingeist unlöslich, in Wasser schwer löslich. 100 Th. Wasser lösen nach Gay-Lussac:

bei 0°	 8,36	Th. Salz
„ 12,72	 10,57	„ „
„ 49,08	 16,91	„ „
„ 63,90	 19,29	„ „
„ 101,50	 26,33	„ „

Nach Kremers enthält bei 15° eine Lösung von

1,00820	spec. Gew.	1 Proc. Salz
1,01635	„ „	2 „ „
1,02450	„ „	3 „ „
1,03277	„ „	4 „ „
1,04105	„ „	5 „ „
1,04947	„ „	6 „ „
1,05790	„ „	7 „ „
1,06644	„ „	8 „ „
1,07499	„ „	9 „ „
1,08305	„ „	9,92 Proc. Salz (gesättigt).

Nach v. Hauer verbindet sich das schwefelsaure Kali leicht mit schwefelsaurem Natron zu 3 $(KO.SO_3) + NaO.SO_3$, welches hexagonal krystallisirt; diese Krystallform soll dem reinen schwefelsauren Kali nach demselben nicht zukommen.

Darstellung. Das Kalisulfat erfolgt als Nebenproduct bei verschiedenen chemischen Processen (Potaschenbereitung, Verarbeitung der Varec- und Kelplaugen, sowie der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen ꝛc.). Man reinigt dasselbe, von der Potaschenbereitung erfolgt, auf die Weise, daß man das Salz in einem eisernen Kessel in siedendem Wasser löst und dann so viel saures schwefelsaures Kali oder freie Schwefelsäure hinzufügt, daß das anhängende kohlensaure Kali gerade neutralisirt wird. Man filtrirt die siedend heiße Flüssigkeit und läßt erkalten, wobei doppelt sechsseitige Krystalle anschießen, welche man mit kaltem Wasser wäscht. Wegen seiner schweren Löslichkeit läßt sich das Salz leicht von anderen Salzen durch Krystallisation trennen.

Behuf der Potaschenfabrikation stellt man das schwefelsaure Kali auch wohl durch Behandlung von Chlorkalium mit Schwefelsäure oder durch Rösten desselben mit Kiesen dar.

Margueritte verwandelt Chlorkalium durch Rothglühen mit schwefelsaurem Bleioxyd in schwefelsaures Kali und führt das entstandene Chlorblei durch Suspendiren in gipshaltigem Wasser wieder in Sulfat über.

Grüneberg benutzt zur Trennung von Carnallit, Kochsalz und Kieserit das verschiedene specifische Gewicht der drei Verbindungen und stellt durch Wechselwirkung von Chlorkalium auf Kieserit schwefelsaures Magnesia-Kali dar, welches leicht schwefelsaures Kali liefert.

Bei der technischen Verwerthung des Kelps zu Glasgow erhält man das oben erwähnte Kali-Natronsalz in plattenförmigen rhomboedrischen Krystallen (Platesulphate of potash), welches in einer künstlich bereiteten reinen Lösung desselben Doppelsalzes fortwächst und in eine hexagonale Pyramide übergeht.

Prüfung. Das reine Salz ist ungefärbt, löst sich vollständig, röthet Lackmus nicht, reagirt nicht auf Salzsäure und Natronsalze, giebt mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keinen dunkeln Niederschlag (Metalle) und reagirt mit Blutlaugensalz nicht auf Eisen.

Anwendung. Man benutzt dasselbe besonders zur Alaun- und Glasfabrikation, als Kalidünger (S. 492), neuerdings auch nach Analogie des Leblanc'schen Sodabereitungsprocesses zur Darstellung von Potasche.

Zweifach schwefelsaures Kali, $KO.SO_3 + HO.SO_3$ oder KHS_2O_8 mit 34,61 Kali, 58,77 Schwefelsäure und 6,62 Wasser.

Eigenschaften. Dasselbe ist dimorph und krystallisirt in der Form des Schwefels, schmilzt bei 197° C. und entläßt in anfangender Rothgluth Wasser unter Bildung von $KO.2\,SO_2$, bei stärkerer Hitze (bei etwa 600° C.) entweicht 1 At. Schwefelsäure, zum Theil als schweflige Säure und Sauerstoff. Dasselbe schmeckt und reagirt sauer und ist leichter löslich als das einfache Salz. 1 Th. des entwässerten Salzes ist löslich in

2,95	Th. Wasser von	0°
2,08	„ „ „	20
1,59	„ „ „	40
0,68	„ „ „	100

Alkohol entzieht dem sauren Salz Schwefelsäurehydrat und neutrales Salz bleibt ungelöst zurück.

Darstellung. Dasselbe erfolgt hauptsächlich bei der Zersetzung des Kalisalpeters mittelst Schwefelsäure behuf Darstellung von Salpetersäure (siehe diese) und englischer Schwefelsäure (siehe diese), seltener durch Zusammenbringen des neutralen Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Anwendung. Wegen der Eigenschaft des Salzes, in erhöhter Temperatur Schwefelsäure dampfförmig abzugeben, welche kräftig zersetzend und auflösend wirkt, benutzt man dasselbe zur Aufschließung schwer zersetzbarer Mineralien und zur Auflösung von Metallen, z. B. von Silber behuf Trennung von Gold (s. Gold).

Salpetersaures Kali, Indischer Salpeter, Kalisalpeter, $KO.NO_5$ oder KNO_6 mit 46,57 Kali und 53,43 Salpetersäure, erst im 8. Jahrhundert von Gibes unter dem Namen salpetrae erwähnt, von Raymund Lull sal nitri, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts nitrum (nicht zu verwechseln mit dem nitrum — kohlensauren Natron — der alten Griechen und Römer) genannt. Boyle äußert sich 1667 zuerst bestimmt, daß der Salpeter aus einem fixen Alkali und Salpetersäure bestehe. Wittert in heißen Klimaten (Bengalen, Aegypten, Ungarn, Ceylon) aus der Erde aus.

Eigenschaften. Krystallisirt in großen, gestreiften, gewöhnlich hohlen sechsseitigen Prismen des rhombischen Systems nach der Form des Arragonits, von kühlendem, scharf salzigem Geschmack, in größeren Dosen giftig; schmilzt schon unter der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, krystallinischen Masse von etwa 2,0 spec. Gew.; in stärkerer Hitze entwickelt er erst Sauerstoff, dann Stickstoff unter Zurücklassung von salpetrigsaurem Kali; wirkt in der Hitze als kräftiges Oxydationsmittel, verbrennt dabei Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink mit großer Heftigkeit, die Metalle bald in Oxyde (Zink, Kupfer ꝛc.), bald in Säuren (Arsen, Antimon, Mangan, Eisen ꝛc.) verwandelnd. Beim Auflösen in Wasser tritt eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein. Nach Gay-Lussac lösen 100 Th. Wasser*)

bei 0° C.	13,32
„ 5,01	16,72
„ 11,67	22,23
„ 17,91	29,31
„ 24,94	38,40
„ 35,13	54,82
„ 45,10	74,66
„ 54,72	97,05
„ 65,45	125,42
„ 79,72	169,27
„ 97,66	236,45

*) Ueber die Löslichkeitsverhältnisse: Frank H. Storer, Dictionary of the solubilities of chemical substances, Cambridge 1863, p. 389; Karsten in dess. Archiv, 2. R.

Nach Longchamp enthält die bei 18° C. gesättigte Lösung bei 1,151 spec. Gew. 21,63 Proc. Salz; eine siedend gesättigte Lösung enthält auf 100 Th. Wasser 335 Th. Salpeter und der Siedpunkt liegt bei 116° C. Griffith giebt diese Zahlen zu 284,61 Th. und 114,5° C. an. Nach H. Schiff stehen specifische Gewichte und Procentgehalte bei 21° C. in folgendem Zusammenhange:

Spec. Gew.	Proc. Salp.	Spec. Gew	Proc. Salp.	Spec. Gew.	Proc. Salp.
1,0058	1	1,0555	9	1,1097	17
1,0118	2	1,0621	10	1,1169	18
1,0178	3	1,0686	11	1,1242	19
1,0239	4	1,0752	12	1,1316	20
1,0300	5	1,0819	13	1,1390	21
1,0363	6	1,0887	14	1,1464	22
1,0425	7	1,0956	15	1,1538	23 (gesättigt).
1,0490	8	1,1026	16	1,1613	

Unlöslich in absolutem Alkohol, wenig löslich in Alkohol von 0,833 spec. Gew.; löslich in concentrirter Salpetersäure und löslicher in verdünnter Salpetersäure als in Wasser; löslich in einer gesättigten Lösung von Natronsalpeter, 100 Th. Wasser lösen bei 18,75° 35,79 Th. Kali- und 88 Th. Natronsalz. Fügt man zu einer z. B. bei 18° C. gesättigten Salpeterlösung Chlornatrium, so kann die entstandene Lösung neue Mengen Salpeter aufnehmen; Chlorcalcium vermindert die Löslichkeit des Kalinitrates. Wird eine Lösung von Salpeter und Kochsalz bei Siedhitze verdampft, so scheidet sich zuerst Kochsalz ab, dagegen Salpeter zuerst beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur. Langsam löslich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, anfangs ohne, dann mit Ausscheidung von letzterem Salz; bei Anwendung von schwefelsaurem Natron scheidet sich erst nach einigen Stunden schwefelsaures Kali ab. Verwandelt sich erst bei mehrmaligem (etwa 6-maligem) Eindampfen mit Salzsäure in Chlorür, während umgekehrt Chlorkalium durch Salpetersäure leichter in Nitrat verwandelt wird.

Darstellung. Man gewinnt Salpeter durch Auslaugung der natürlich vorkommenden und in den sogenannten Salpeterplantagen künstlich gebildeten Salpetererden, durch Zerlegung des Natronsalpeters mit Chlorkalium oder Potasche, auch wohl Pflanzenasche, Aetzkali und Chlorbarium.

Es erfolgt bei der Verarbeitung dieser Rohmaterialien ein unreines Product (Rohsalpeter), welches noch einer Raffination bedarf.

1) Salpeter aus natürlichen Salpetererden. Der größte Theil des salpetersauren Kalis wird aus dem in Ostindien gewonnenen rohen Salpeter dargestellt. Das Rohmaterial ist kein gang- oder nesterförmig vorkommendes Mineral, sondern ein sich fortwährend neu bildendes Product. Durch die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart von alkalischen Erden und Alkalien entstehen salpetersaure Salze, salpetersaurer Kalk, salpetersaure Magnesia und salpetersaures Kali. Dieser Proceß findet im Erdboden Statt, durch Efflorescirung wittern die Salze aus und werden durch Auslaugen der Erde gewonnen. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst ein unreines salpetersaures Kali, die Kalk- und Magnesiasalze gehen in die Mutterlauge und werden bei dem in Ostindien üblichen rohen Verfahren verloren. Auch an einigen anderen Orten, z. B. auf Ceylon und in Ungarn, findet eine natürliche Salpeterbildung in solchem Maße Statt, daß man das Product technisch verwerthen kann. Die Bildung von salpetersauren Salzen geschieht aber außerdem überall da, wo organische stickstoffhaltige Substanzen bei Gegenwart alkalischer Erden verwesen, also in jeder Ackerkrume, in Mauern von Ställen und Gebäuden, die mit faulenden Stoffen in Berührung kommen, — Mauersalpeter (vergl. S. 540). Durch Concentrirung einer verhältnißmäßig großen Menge organischer Substanz in einem gewissen Erdvolum kann man die Salpeterbildung befördern und diese Erde so anreichern, daß sich nach Verlauf einer längeren Zeit der Salpeter daraus abscheiden läßt. Diese Salpetergewinnung ist aber im Allgemeinen in unseren Klimaten nicht vortheilhaft, weil eine Hauptbedingung des Gelingens, nämlich eine entsprechende Wärme, fehlt, ohne welche die Umwandlung dieser Stoffe nur langsam von Statten geht. Die künstliche Salpetergewinnung kann wohl nur dann lohnend sein, wenn ein Land, z. B. zu Kriegszeiten, von allen Zufuhren von außen abgeschnitten ist, wie es in Frankreich während der Kriege am Ende des vorigen und Anfange dieses Jahrhunderts der Fall war. In unseren Verhältnissen kann eine Industrie, die zur Erzeugung von wenigen Centnern Material Jahre und viele Handarbeit erfordert, nicht mit Ländern concurriren, die durch wärmeres Klima so begünstigt sind, daß die Darstellung des Rohstoffes ohne das Zuthun der Menschen geschieht, und wo die wenige erforderliche Arbeit nur geringe pecuniäre Vergütung beansprucht. So viel uns bekannt ist, ist die Salpetererzeugung aus Erden in Deutschland auch überall aufgegeben, wir haben nur noch Salpeterraffinerien, die ostindischen, ungarischen Rohsalpeter von feinen Beimengungen befreien, und andere Fabriken, wo das in großen Massen natürlich vorkommende salpetersaure Natron — Chilisalpeter — in Kalisalpeter umgewandelt wird.

Die Art und Weise der Entstehung des Salpeters*) ist lange Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Controverse gewesen. Die folgenden Ansichten sind dafür aufgestellt worden:

Die Salpeterbildung geschieht durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Zutritt von warmer Luft, Feuchtigkeit und in Gegenwart alkalischer Erden.

Der Salpeter entsteht unter denselben Umständen durch Oxydation des in der Luft enthaltenen Ammoniaks.

v. Hauer, Ueber Löslichkeitsverhältnisse iso- und ihrer Gemische in Erdmann's Journ. 137.

*) Pelouze in Dingler's Journ. 144, 387; Boussingault in Wagner's Jahresber. 1861, S. 217; 1862, S. 263, 266; 1864, S. 222; Millon in Wagner's Jahresber. 1861, S. 218; 1864, S. 223; Schönbein in Erdmann's Journ. Bd. 86, S. 131; Wagner's Jahresber. 1861, S. 216; 1862, S. 262; Goppelsröder in Dingler's Journ. 164, 387; Longchamp in Dingler's Journ. 117, 436; Cloez in Chem. Centralbl. 1856, S. 12.

Der Stickstoff der Luft wird bei Gegenwart alkalischer Erden in porösen Massen unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft in Salpetersäure verwandelt.

Die Oxydation des Stickstoffs der Luft findet durch Ozon Statt.

Das Ammoniak der Luft wird durch Ozon in Salpetersäure verwandelt.

Faßt man diese fünf Thesen zusammen, so ergiebt sich, daß es sich im Wesentlichen darum handelt, ob der Stickstoffgehalt des Salpeters durch organische Substanzen zugeführt werden muß, oder ob er in einer Form oder der anderen der Atmosphäre entnommen wird. Die letztere Ansicht wurde von Longchamp und John Davy vor ungefähr 35 Jahren aufgestellt. Longchamp stützte seine Meinung vorzugsweise darauf, daß in gewissen Kreidesorten von Lavoisier salpetersaure Salze gefunden seien, und daß Salpetererde, die durch Auslaugen von allen salpetersauren Salzen befreit ist, nach Verlauf mehrerer Jahre wieder Salpeter giebt, wenn man sie in Kellern eingräbt, und folgerte daraus daß die Salpeterbildung ausschließlich durch Vereinigung des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft erfolge. Gay-Lussac bekämpfte diese Ansicht auf das Entschiedenste und wies namentlich nach, daß die von Lavoisier untersuchten Kreidearten so reich an stickstoffhaltigen organischen Substanzen seien, daß sie bei der Destillation Ammoniak liefern und durch Abscheidung von Kohle sich schwärzen; — die Salpeterbildung in Kellern findet nach Gay-Lussac einfach ihre Erklärung durch Infiltration stickstoffhaltiger organischer Substanzen. John Davy untersuchte namentlich die Salpeterhöhlen von Ceylon, deren Gebirgsmassen aus Talk und Feldspath führenden Kalkfelsen bestehen. Da in einzelnen derselben durchaus keine organischen Substanzen wahrnehmbar waren (in anderen hauf'ten zahllose Schaaren von Fledermäusen, deren Excremente eine reiche Quelle von stickstoffhaltigen Substanzen bieten), so glaubte er die Salpeterbildung durch die Vereinigung der Bestandtheile der Luft erklären zu müssen.

Uns scheint, daß die Existenz von Kreidefelsen und Kalktufflagern, die die Salpeterbildung so sehr befördern, der beste Beweis für die Unhaltbarkeit der Longchamp-Davy'schen Theorie ist. Denn wenn Stickstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit und alkalischen Erden sich unmittelbar verbänden, so würden wir längst keine Kreidefelsen mehr auf der Oberfläche der Erde kennen, sie würden längst als salpetersaurer Kalk dem Meere zugeschwemmt sein.

In neuester Zeit ist die Salpeterbildung durch ein früher unbekanntes Agens, das Ozon, erklärt worden. Schönbein, Cloez, Scoutetten, de Luca erhielten Salpeter, indem sie ozonhaltige Luft lange Zeit über Kali, Kalk u. s. w. streichen ließen. Andrews beobachtete, daß sich Ammoniak in Berührung mit ozonhaltiger Luft in salpetersaures Ammoniak verwandele. Höchst wahrscheinlich wird der in diesen Versuchen gewonnene Salpeter auf den Ammoniakgehalt der Luft zurückzuführen sein. Bis jetzt fehlen wenigstens noch Versuche, die die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff der Luft entscheidend beweisen.

Alle Stoffe des Pflanzen- und Thierreichs sind in steter Bewegung begriffen. So lange die Pflanze oder das Thier lebt, haben sie das Bestreben, aus einfacheren Verbindungen zusammengesetztere zu bilden. Nach dem Tode suchen sich diese wieder zu entmischen, die aus der Kohlensäure der Luft und dem Wasser entstandene Pflanzenzelle, die aus den Proteinstoffen gebildete Muskelfaser gehen nach dem Absterben der Organe in Kohlensäure und Wasser, Ammoniak oder Salpetersäure zurück. Je nach den Bedingungen, in welche diese Stoffe versetzt werden, gehen verschiedene Processe vor. Es findet Fäulniß Statt, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei geringem Luftzutritt zerfallen; als Producte treten dabei auf: Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, Ammoniak. Verwesung tritt ein bei erhöheter Temperatur, bei reichem Luftzutritt, die Producte derselben befinden sich sämmtlich auf der höchsten Oxydationsstufe, es sind: Wasser, Kohlensäure, Salpetersäure; die letztere wird sich aber nur dann bilden, wenn Basen zugegen sind, die sie bei ihrem Entstehen sogleich binden, wie Boussingault und Pelouze nachgewiesen haben.

Hierdurch ist die einfachste Erklärung der Salpeterbildung gegeben. Salpetersaure Salze werden überall entstehen, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Berührung mit porösen, lockeren Erdmassen, in welchen alkalische Erden zugegen sind, durch den Einfluß warmer Luft und Feuchtigkeit zerfallen. Das Vorkommen des Salpeters in der Ackerkrume, welches von Boussingault nachgewiesen wurde (s. Salpetersäure), hat daher nichts Ueberraschendes mehr; es muß sich Salpeter in jedem Keller bilden, in dessen Nähe eine Abtrittsgrube sich befindet, es muß Salpeter in der Mauer eines jeden Viehstalles entstehen. Nur ist dabei zu berücksichtigen, daß die Verwesung um so rascher fortschreitet, je höher die Temperatur der Luft ist; in südlichen Klimaten wird eine gegebene Menge stickstoffhaltiger Substanz unendlich viel rascher in Salpeter übergehen, wie in unserem Norden, man wird sein Vorkommen dort leichter beobachten, weil die leicht löslichen salpetersauren Salze dort nicht durch die bei uns fallende große Regenmasse beständig fortgeschwemmt werden.

Nach Millon ist zur Salpeterbildung die Anwesenheit von Humus eine nothwendige Bedingung, indem unter Zusammenwirken von Wärme, Luft, Ammoniak und basischen Körpern gebildete humussaure Alkalien oder Alkalierdsalze den Sauerstoff der Luft kräftig absorbiren und dadurch die Oxydation des Ammoniaks einleiten. Nach Goppelsröder geht der Nitratbildung Nitritbildung voraus. Trockne Luft, regenarme oder regenlose Gegenden sind die unerläßlichen Bedingungen zur Bildung und Conservation des Salpeters.

Ueber die Art der Salpetergewinnung in Ostindien, besonders auf der Ostseite des Ganges ist wenig bekannt. Man weiß nur, daß die Erde, sobald sie sich mit starken Efflorescirungen von Salpeter bedeckt, gesammelt und mit Wasser ausgelaugt wird. Die Lauge wird in offenen Behältern durch freiwillige Verdunstung concentrirt und zuletzt in Kesseln zum Krystallisiren verdampft. Sie liefert den rohen Salpeter, der als solcher nach Europa gebracht wird. Die Mutterlauge enthält salpetersauren Kalk und salpetersaure Magnesia, die dort aber nicht besser verwerthet werden,

als indem man sie auf die ausgelaugte Erde zurückgießt. Nach Stevenson werden dort die oberen Schichten von alten Schlammhaufen, Lehmhütten u. dgl. überall abgekratzt, wo sich eine weiße, reifartige Efflorescirung gebildet hat. Die salzhaltige Erde wird in die Fabriken geschafft und dort ausgelaugt. Dies geschieht in einem großen in die Erde gegrabenen Reservoir, dessen Wände mit steifem Thon ausgeschlagen sind. Dasselbe hat einen doppelten, von Bambusstäben angefertigten falschen Boden, worauf zuerst eine dicht geflochtene Grasmatte gelegt und darüber eine Schicht Pflanzen- oder Holzasche gebreitet wird. Hierauf wirft man die Salzerde und übergießt sie mit Wasser, welches die löslichen Salze aufnimmt und in den unter dem falschen Boden befindlichen Raum sickert. In Berührung mit der Asche werden die Kalisalze derselben gelöst und diese zersetzen sich mit den salpetersauren Erden. Die Salpeterlauge wird in ein ähnliches Reservoir mit Thonwänden geleitet und in irdenen Töpfen bis zum Krystallisiren verdunstet. Das so gewonnene rohe Salz wird Dhouah genannt, es enthält von 45 bis 70 Proc. salpetersaures Kali. Es wird von den dortigen Kaufleuten umkrystallisirt und unter dem Namen Kalmee in den Handel gebracht.

Die Zusammensetzung der Salpetererde ist nothwendiger Weise sehr verschieden, je nach der Menge der Beimischungen, welche man beim Sammeln mit aufnimmt, wie folgende Analysen zeigen:

	a.	b.	c.
Salpetersaures Kali	0,7	8,3	2,4
			Salpetersaure Magnesia.
Salpetersaurer Kalk	0,9	3,7	0,7
			Schwefelsaure Magnesia.
Schwefelsaures Natron	2,7	—	0,2
Chlornatrium	1,4	0,2	—
Schwefelsaurer Kalk	—	0,8	—
Kohlensaurer Kalk	44,3	35,0	26,5
In Säuren Unlösliches	50,0	40,0	60,8
Wasser u. Spuren organ. Substanz	—	12,0	9,4
	100,0	100,0	100,0

a Von Tirhut in Bengalen nach Stevenson; b von Tirhut in Bengalen nach J. Davy; c von Ceylon nach J. Davy.

Aehnlich wie in Indien gewinnt man Salpeter in Persien, Aegypten, Spanien und Ungarn, hier besonders auf dem Terrain zwischen Theiß und Marosch in der Umgegend von Debreczin*). Hier wird die natürliche Bildung von Kalisalpeter begünstigt durch die Lage der Ortschaften auf Hügeln von geringer Erhebung über der Pusztafläche, die durch Regenwasser herbeigeführte Auslaugung von Düngerhaufen, welche zur Einzäunung von Gärten und Aeckern dienen, und das Eindringen dieser Lauge in einen kalihaltigen Sandboden. Es genügt dann nur, am Fuße der Hügel die Pflanzendecke wegzunehmen und ebene Plätze (Salpeterkehrplätze) daselbst anzulegen, deren Ertrag durch zeitweise Versehung mit Holzasche wesentlich erhöht wird. Von Zeit zu Zeit wird die oberste Erdschicht mittelst eines leichten Pfluges gelockert, sobald sich Auswitterungen des weißen Salzes zeigen, die Erde zusammengekehrt (Kehrsalpeter), ausgelaugt, die darin enthaltene salpetersaure Kalk- und Talkerde durch Aschenlauge in salpetersaures Kali umgewandelt und wie weiter unten angegeben der Salpeter durch Auskrystallisiren gewonnen. — Man hat vielfach die Beobachtung gemacht, daß die Feuchtigkeit des Bodens mit der Salpeterbildung in innigem Zusammenhange steht.

2) Salpeter aus künstlichen Salpetererden. Auf künstlichem Wege ahmt man die natürliche Salpeterbildung nach, indem man organische stickstoffhaltige Materien in poröser Erde vertheilt. Wir haben schon oben erwähnt, daß im Allgemeinen unser nördliches Klima der Salpeterbildung bei Weitem nicht so günstig ist wie das der wärmeren südlichen Gegenden, weil die durch die Verwesung bedingte Umwandlung der organischen Stoffe nur dann rasch geschieht, wenn die mittlere Jahrestemperatur nicht unter einem gewissen Minimum bleibt, und daß daher die Salpeterfabrikation aus Erden bei uns als eine abnorme zu bezeichnen, so lange die Zufuhr von außen nicht unterdrückt ist.

Als Material zur Salpetergewinnung benutzt man im Allgemeinen eine lockere Erde, die, wenn sie nicht sehr kalkreich ist, noch mit Mergel, Bauschutt, Gips u. dgl. gemischt wird. Die organischen Substanzen bringt man auf die einfachste Weise hinzu, indem man den Boden von Schafställen vertieft und so vorbereitete Erde hineinbringt. Die Thiere stehen wie gewöhnlich auf Streu, es fließt dabei aber so viel von ihrem Harn durch das Streustroh in die Erde, daß diese sich nach ungefähr einem Jahre hinlänglich gesättigt hat. Die Erde wird dann ausgeräumt und durch frische oder schon ausgelaugte Erde ersetzt. Die mit dem thierischen Harn durchdrungene Erde wird unter einen Schuppen gebracht und darin längere Zeit, 2 bis 3 Jahre, gelagert, wobei man sie häufig umsticht und sie mit Jauche oder Wasser stets etwas feucht hält. In dem Maße, wie die Verwesung fortschreitet, geht die Salpeterbildung vor sich, nach und nach wird die Gesammtmenge der organischen Substanz verschwunden und der größte Theil ihres Stickstoffgehalts in Salpetersäure verwandelt sein. Man überzeugt sich davon, indem man eine Probe der Erde auslaugt und die Flüssigkeit verdampft. Gewinnt man dabei aus einem Cubikfuß Erde 6 bis 8 Loth Salpeter, so bezeichnet man die Masse als reif und schreitet zur Ausziehung des Salpeters.

In Ungarn laugt man die Erde (Gayerde) aus den unbedielten Wohnräumen und Stallungen der ärmeren Classe aus und versiedet sie auf Salpeter (Gaysalpeter).

In der Schweiz*) wird die Erde unter den Bodenbrettern der Stallungen so lange ausgelaugt, bis die Lauge nicht mehr salzig schmeckt, der Rückstand wieder in die Ställe zurückgegeben, die Lauge mit Asche und Aetzkalk versetzt, die klare Lauge abgezogen, einge-

*) Wackenroder im Polyt. Centralbl. 1851, S. 1130; Szabo im Archiv f. Pharm. Bd. 66, S. 311; Industrie-Statistik der österr. Monarchie, Wien 1861, S. 78; Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1850, S. 316.

*) Behrens in Dingler's Journ. 141, 396; Waltl in Wagner's Jahresber. 1859, S. 182.

dampft, zur Krystallisation hingestellt und die Krystalle in Körben gewaschen. Die braungelben Krystalle enthalten 90 Proc. reinen Salpeter, 2,5 Proc. salpetersauren Kalk und 7 Proc. Feuchtigkeit. Ein einziger Stall kann 50 bis 200 Pfd. Rohsalpeter liefern und erst nach 7 Jahren soll man aus einem solchen den Salpeter wieder ausziehen.

An anderen Orten, z. B. in **Schweden**, wird eine an kohlensaurem Kalk reiche Erde (Mergel, Bauschutt, Straßen- und Stubenstaub, Schlamm aus Teichen und Schleusen, Asche von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf, kalkhaltige Rückstände aus Papier-, Glas-, Seifen- und Sodafabriken und Bleichereien, u. dgl.) auf einem Platze, dessen Boden durch eine geschlagene Thonschicht gedichtet wird, ausgebreitet, mit thierischen Abfällen aus Schlächtereien und Schindereien (Häute, Sehnen, Blut, Fleisch), aus Gerbereien und Leimsiedereien, aus Tuchfabriken (z. B. wollene Lumpen), Dünger &c. geschichtet, indem man wohl Zwischenlagen von kalihaltigen Pflanzen (Sonnenblumen, Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter, Bilsenkraut, Nesseln &c.) anbringt und die Masse dann öfters mit Wasser oder besser Jauche begießt. Seltener breitet man die so präparirte Erde (**Muttererde**) nur flach auf dem Boden aus, als daß man daraus 6 bis 8 Fuß hohe, zur Beförderung des Luftzutritts mit Stroh oder Reisig durchflochtene, mit einem leichten Dach versehene Haufen bildet, deren Mauern so gestaltet werden, daß die eine Seite vom Winde durchstrichen wird (**Salpeterplantagen**). Das letztere Verfahren ist das einfachere, denn die Mauern werden so gestellt, daß die eine Seite derselben von dem herrschenden Winde bestrichen wird. Hier findet die reichlichste Verdunstung des Wassers Statt, die Lösung der salpetersauren Salze wird daher durch Capillaritätswirkung immer dorthin gezogen und das Salz häuft sich an dieser Stelle vorzüglich an. Beim Anfeuchten, welches von Zeit zu Zeit wiederholt werden muß, begießt man dann nur die Rückseite der Mauern, um so stets das Vordringen des Salzes nach der anderen Seite zu befördern. In dem Maße, wie das Salz sich dort ansammelt, kratzt man die Erde mit einem Eisen ab und laugt sie aus. Die ausgelaugte Erde kommt wieder an die andere Seite der Mauer. Es ist daher bei diesem Verfahren verhältnißmäßig sehr wenig Raum und Arbeit erforderlich. Außerdem hat man hierbei den Vortheil, daß man nie eine ganz neue Operation anzufangen braucht, indem der größte Theil der Masse sich von einer Arbeit in die andere zieht. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Salpeterbildung bedeutend rascher fortgeht, wenn ein Theil der Masse ungestört bleibt, als wenn das Gesammtquantum des Salpeters durch Auslaugen entfernt ist und man mit frischen Substanzen die Arbeit von Neuem beginnt; die in der Erde zurückbleibenden Massen scheinen dabei als Ferment für frische Substanz zu dienen.

Wenn man die Salpeterbildung in Haufen vor sich gehen läßt, so wird die mit organischen Substanzen gemischte Erde ausgebreitet, von Zeit zu Zeit umgeschaufelt, mit Jauche begossen und dabei die oberen Schichten, in denen sich die salpetersauren Salze ansammeln, von Zeit zu Zeit mit einem stumpfen Besen abgekratzt, um ausgelaugt zu werden. Man entzieht dabei aber absichtlich der Erde nie die Gesammtmenge des Salpeters, aus demselben Grunde wie oben, nämlich um die Verwesung der frisch zugefügten organischen Substanzen zu beschleunigen. Nach **Knapp** müssen für je 10 Ctnr. Salpeter, welche jährlich gewonnen werden sollen, wenigstens 120 Cubikklafter (= 53,3 Cubikruthen rhein.) in Haufen liegen, wovon jedes Jahr $\frac{1}{3}$ reif wird.

Die reife Erde wird unter allen Umständen, sowohl bei der Mauerarbeit wie bei den Salpeterhaufen, ehe man sie auslaugt, längere Zeit an einem luftigen Raume gelagert, um die Zersetzung der noch darin vorhandenen organischen Stoffe zu beenden, weil diese sonst mit in die Lauge übergehen und diese unnöthig verunreinigen würden. Die Masse wird dabei aus demselben Grunde nicht mehr mit Jauche, sondern mit Wasser angefeuchtet.

Da eine kleine Menge Salpeter in einer verhältnißmäßig großen Menge Erde vertheilt ist, so ist beim **Auslaugen** vor Allem ein streng systematisches Verfahren erforderlich, weil sonst die Kosten der zur Verdampfung der Lauge erforderlichen Brennstoffe den Werth des Products leicht übersteigen könnten. Man bedient sich dazu derselben Geräthe wie bei der Auslaugung der Holzasche, drei Fässer mit falschem Boden, die immer gemeinschaftlich arbeiten, so daß die aus dem einen abgeflossene Lauge in dem folgenden concentrirt wird und aus dem letzten endlich siedwürdig abgelassen wird. Die folgende Berechnung, welche wir **Knapp**'s Technologie entnehmen, wird dieses zeigen.

Gesetzt, man habe jedes Faß mit 6 Cubikfuß Erde beschickt, deren Gehalt 8 Pfd. Salpeter gleichkommt, gesetzt ferner, die Erde halte jedesmal die Hälfte des aufgegossenen Wassers zurück und man gieße jedesmal so viel Wasser auf, als erforderlich ist, um die Erde bis an die Oberfläche damit zu tränken, also 3 Cubikfuß, so ist der Verlauf, wenn jedes Faß viermal ausgelaugt wird und unter der Voraussetzung, daß man dem aufgegossenen Wasser Zeit läßt, den sämmtlichen Salpeter zu lösen, der folgende:

	Aufgegossen auf:	Es bleiben zurück:	Es fließen ab:
Erstes Wasser = 3 Cubikfuß	Faß A	$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit 4 Pfd.	$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit 4 Pfd.
Zweites Wasser = $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß	Faß A	$1\frac{1}{2}$ „ „ 2 „	$1\frac{1}{2}$ „ „ 2 „

Diese machen vereinigt 3 Cubikfuß mit 6 Pfd. und werden auf ein neues Faß B gegossen, worin ebenfalls 8 Pfd. Salpeter. Nachdem auch diese aufgelöst, werden $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß zurückbleiben und $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit $\frac{6+8}{2}$ = 7 Pfd., d. i. mit 14,9 Proc., als siedwürdige Lauge abfließen. Das dritte und vierte Wasser von A kommt auf B, wodurch folgende Auslaugung stattfindet:

	Aufgegossen auf:	Es bleiben zurück:	Es fließen ab:
Drittes Wasser = $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß	Faß A	$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit 1 Pfd.	$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit 1 Pfd.
$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit 1 Pfd.	Faß B	$1\frac{1}{2}$ „ „ 4 „	$1\frac{1}{2}$ „ „ 4 „
Viertes Wasser = $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß	Faß A	$1\frac{1}{2}$ „ „ $\frac{1}{2}$ „	$1\frac{1}{2}$ „ „ $\frac{1}{2}$ „
$1\frac{1}{2}$ Cubikfuß mit $\frac{1}{2}$ Pfd.	Faß B	$1\frac{1}{2}$ „ „ $2\frac{1}{4}$ „	$1\frac{1}{2}$ „ „ $2\frac{1}{4}$ „

Das dritte und vierte Wasser, nach dem Abfließen aus B vereinigt, machen nur 3 Cubikfuß mit 4 + 2¼ = 6¼ Pfd. und werden, auf das Faß C gegossen, dort 8 Pfd. Salpeter aufnehmen, von dem die Hälfte, also 1½ Cubikfuß mit 7⅛ Pfd. = 15 Proc., als siedwürdige Lauge abfließt, während ebensoviel zurückbleibt und durch die Waschwasser vom Fasse B verdrängt wird, während man A von Neuem füllt*).

Nach einer anderen Methode bedient man sich statt der Fässer zweier großer flacher Kasten von Eichenholz, die ungefähr 12 Fuß lang, 3 Fuß hoch und oben 6 Fuß, unten 4 Fuß breit sind. An den Seiten derselben sind Löcher gebohrt, die durch Pflöcke verschlossen werden können, um die Lauge abfließen zu lassen; eine Schicht Stroh oder ein schräg gegen diese Oeffnung gestelltes Brett verhindert das Fortschwemmen der Erde. Beide Kasten werden bis zum Rande mit Erde gefüllt, sämmtliche Abzugslöcher verschlossen und der Inhalt des einen Kastens mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden läßt man die erste Lauge abfließen, die gewöhnlich siedwürdig ist. Das zweite und das folgende Wasser wird auf den zweiten Kasten gebracht. Nach Erschöpfung des ersten entleert man ihn und füllt frische Erde ein, durch welche dann die Waschwasser des zweiten Kastens concentrirt werden u. s. f.

Der von uns zur Auslaugung der Asche beschriebene Apparat (S. 511) dürfte ebenfalls sehr zweckmäßig zur Erschöpfung der Salpetererde sein.

Die gewonnene Lauge, welche bei 12 bis 14 Proc. Salzgehalt siedwürdig ist, hält Salpetersäure an die Basen gebunden, welche in der Muttererde vorhanden waren, namentlich an Kali, Kalk, Magnesia und Natron, außerdem Chlormetalle von Calcium, Magnesium und Kalium, sowie Ammoniaksalze. Vor dem Versieden der Lauge müssen die salpetersauren Erdsalze zersetzt und in Kalisalpeter verwandelt werden (**Brechen der Lauge**), was durch Zusatz von kohlensaurem Kali (Potasche oder Holzasche), seltener schwefelsaurem und salzsaurem Kali geschieht. **Potasche**, 1 Th. in 2 Th. Wasser gelöst und der Rohlauge zugesetzt, setzt sich mit den salpetersauren Erdsalzen in salpetersaures Kali und kohlensaure Magnesia und Kalkerde um; auch werden davon die Chlormetalle des Calciums und Magnesiums in Chlorkalium und kohlensaure Erdsalze umgewandelt. Man prüft an einer kleinen Probe Rohlauge, z. B. ½ bis 1 Liter, wie viel Potasche zugesetzt werden muß, bis kein Niederschlag mehr kommt, und hat dann im Großen ein Anhalten. Bei Anwendung von **schwefelsaurem** Kali statt Potasche bilden sich salpetersaures Kali, unlöslicher Gips und leicht lösliche schwefelsaure Magnesia, welche letztere sich von ersterem durch Krystallisation nicht völlig trennen lassen würde. Man scheidet deshalb aus der Rohlauge durch Kalkmilchzusatz unter Eindampfen zunächst die Magnesia ab, dann erst den Kalk als Gips durch schwefelsaures Kali. Endlich bei der Zersetzung mit **Chlorkalium** entsteht salpetersaures Kali, Chlorcalcium und Chlormagnesium. Alle drei Salze sind löslich. Die beiden letzteren werden wieder zersetzt, indem man eine äquivalente Menge schwefelsaures Natron zusetzt, wodurch schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia entsteht. Der erstere scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit ab, die letztere wird durch Zusatz von Kalk präcipitirt. Zuweilen werden nach **Longchamp** die Kalk- und Magnesiasalze der Rohlauge direct durch schwefelsaures Natron und Kalkmilch zersetzt; man versiedet darauf die abgelassene Lösung, entfernt den niederfallenden Gips und versetzt bei einem gewissen Concentrationspunkte mit Chlorkalium, wo sich dann beim ferneren Verdampfen Chlornatrium abscheidet und Kalisalpeter (durch Umsetzen von salpetersaurem Natron und Chlorkalium entstanden) in Lösung bleibt.

Die Menge des anzuwendenden Fällungsmittels muß sich ganz nach der Quantität der in der Lauge vorhandenen Salze richten. Man führt deshalb, sobald man eine bedeutendere Menge Lauge von gleichmäßiger Zusammensetzung gesammelt hat, einen Versuch im Kleinen aus und berechnet danach die Quantität der anzuwendenden Kalisalze. Die Zersetzung geschieht in großen hölzernen Bottichen, in die mehrere Löcher in verschiedenen Höhen gebohrt sind, um die klare Lauge nach dem Absetzen des Niederschlages durch Hähne ablassen zu können. Die unlöslichen Kalk- und Magnesiasalze werden gesammelt, bis sich ein größerer Vorrath davon angehäuft hat, und dann mit möglichst wenig Wasser gewaschen, um den darin vertheilten Salpeter zu gewinnen.

Die zu versiedende Lauge enthält dann im Wesentlichen nur noch salpetersaures Kali, Chlorkalium und Chlornatrium, salpetersaures Natron (durch Umsetzen von salpetersaurem Kali und Chlornatrium entstanden), überschüssige Potasche, etwas schwefelsauren Kalk, eine geringe Menge anderer Kalk- und Magnesiasalze (durch Ammoniaksalze in Lösung erhalten) und färbende Stoffe. Diese drei Salze werden durch die folgende Behandlung von einander getrennt. Diese ist darauf basirt, daß das salpetersaure Kali in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen wenig löslich ist, daß Chlorkalium und Chlornatrium in heißem Wasser weit weniger, in kaltem Wasser dagegen weit leichter löslich sind als salpetersaures Kali. Verdampft man daher eine Lösung, die alle drei Salze enthält, so wird bei einem gewissen Concentrationsgrade der größte Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums niederfallen, während das salpetersaure Kali in Lösung bleibt. Entfernt man diese Salze aus der siedenden Flüssigkeit und läßt erkalten, so wird umgekehrt das salpetersaure Kali auskrystallisiren, während der Rest vom Chlorkalium und Chlornatrium gelöst bleibt. Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit der drei Salze bei verschiedenen Temperaturen:

100 Th. Wasser lösen:

bei 0°	13,3 Th.	salpetersaures Kali,
„ 18	29	„ „
„ 45	74,6	„ „
„ 97	236	„ „
„ 100	240 bis 250 Th.	„ „
„ 0	29,3 Th.	Chlorkalium,
„ 11,3	34,5	„
„ 15,6	35,1	„

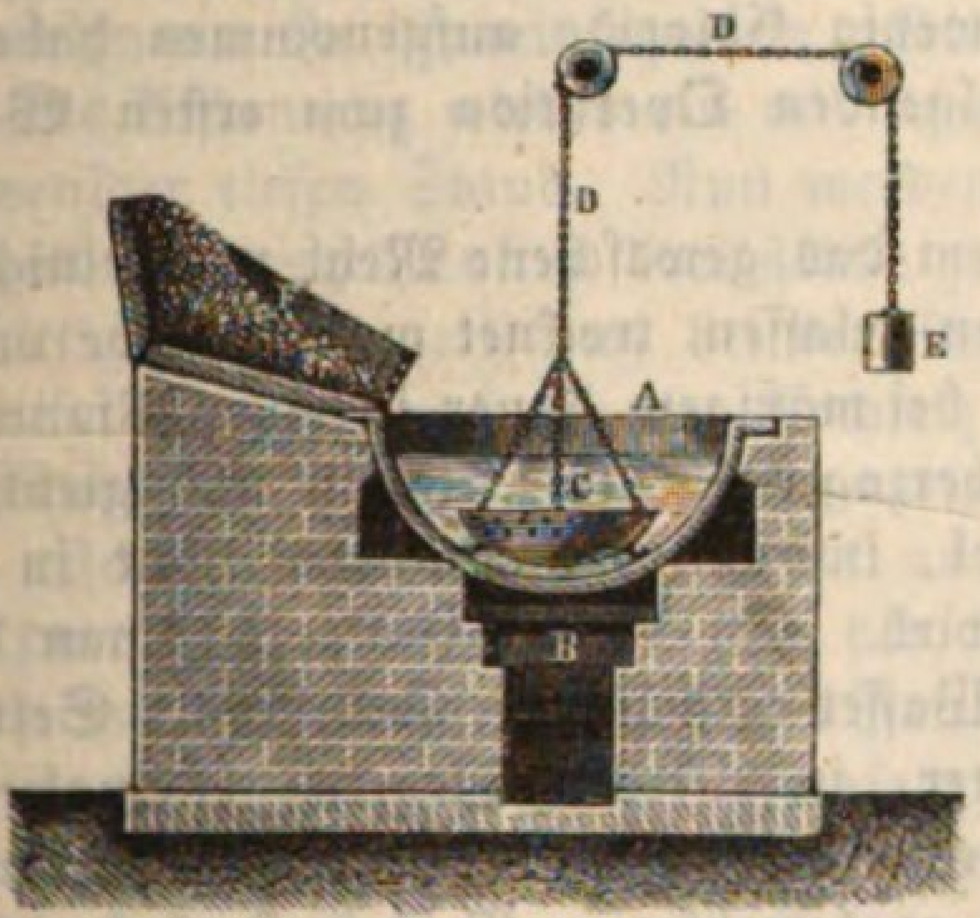
*) In Knapp's Werk (1. Aufl.) hat sich in der Rechnung ein Fehler eingeschlichen, der vor uns schon von Bromeis bemerkt ist (Handwörterbuch VII, 114).

100 Th. Wasser lösen:

bei 17,5°	33,3	Th. Chlorkalium
„ 100	57	„ „
„ 0	35,5	„ Chlornatrium
„ 12	36	„ „
„ 100	39,9	„ „

Die Verdampfung der Laugen geschieht in dem in Fig. 961 dargestellten Apparate. Der Inhalt des Kessels *A* wird von dem Feuerraume *B* aus geheizt, von wo die Flamme, nachdem sie in mehreren Zügen um den Kessel geleitet ist, unter eine Vorwärmpfanne entweicht, um die Laugen dort schon etwas zu concentriren und zu erhitzen. In dem Maße, wie das Wasser

Fig. 961.



verdampft, läßt man von der heißen Lauge nachfließen, bis man den ganzen Kessel mit einer so concentrirten Flüssigkeit gefüllt hat, daß diese bei voller Siedhitze anfängt, an der Oberfläche Krystalle zu bilden. Man läßt dann die an der Kette *D* hängende und durch das Gewicht *E* im Gleichgewicht gehaltene, mit Backsteinen beschwerte flache Schale *C* (Pfuhleimer) auf den Boden des Kessels herab. Beim Erhitzen und Concentriren der Flüssigkeit scheiden sich gelöst gebliebene kohlensaure Erden und schwefelsaurer Kalk ab, sie würden bei längerem Verweilen am Boden anbrennen und den Kessel zerstören; deshalb läßt man sie sich in der Schale *C* ansammeln, wohin sie durch die ununterbrochene Bewegung der Flüssigkeit getrieben werden. Nachdem die Abscheidung der Erden aufgehört hat, zieht man die Schale in die Höhe, entleert ihren Inhalt in einen Korb, der über dem Kessel steht und von wo der größte Theil der daran hängenden Lauge in den Kessel zurückfließt; der Rest wird in den Fällbottich zurückgegeben. Außer den Erden scheiden sich beim Verdampfen organische Substanzen als Schaum an der Oberfläche ab, diese werden mit einem durchlöcherten Löffel abgenommen und entweder in den Fällbottich oder auf die Auslaugefässer zurückgebracht. Bei hinreichender Concentration fängt das Chlornatrium und Chlorkalium an sich abzuscheiden, weil nicht mehr Wasser genug zurückbleibt, um sie in Lösung zu halten. Die Krystalle der Salze bilden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit, sie schwimmen dort so lange, bis sie zu groß werden, und sinken dann zu Boden, wo sie in der Schale *C* aufgefangen oder ausgekrückt werden, nachdem der Pfuhleimer herausgenommen. Die Krystalle fallen um so größer und mutterlaugenfreier aus, wenn man das Feuer etwas mäßigt. Das Kochsalz befindet sich theils in der ursprünglichen Lauge, theils entsteht es durch Umsetzen von salpetersaurem Natron mit Chlorkalium in der Siedhitze, während in niederer Temperatur beide Salze neben einander bestehen. Es kann sich bei einem größeren Chlorkaliumgehalt der Lauge empfehlen, beim Versieden salpetersaures Natron zuzusetzen. Nach und nach verringert sich ihre Abscheidung, endlich hört sie ganz auf und man bemerkt an der Oberfläche der Flüssigkeit statt der charakteristischen würfelförmigen Krystalle ein glänzendes Salzhäutchen, sowie ein sofortiges Erstarren der Lauge, wenn man einen Tropfen davon auf einen kalten Schieferstein oder Teller bringt, oder ein Anschießen von Salpeternadeln, wenn man eine, in einen Blechlöffel genommene Schöpfprobe erkalten läßt, ein Beweis, daß der größte Theil der Chlorverbindungen entfernt ist und daß bei fernerem Verdampfen auch Salpeter niederfallen würde. Sobald dieses eintritt, zieht man die Schale *C* in die Höhe, wirft die darin enthaltenen Krystalle auf die schiefe Ebene *F*, von wo die Mutterlauge in den Kessel zurückfließt, und dämpft das Feuer.

Die so erhaltene Lauge läßt man sich 5 bis 6 Stunden in Bottichen klären, schöpft sie dann, wenn die Abkühlung bis zu höchstens 60° C. fortgeschritten ist, in kupferne Krystallisirgefäße über, woraus innerhalb etwa 24 Stunden gelbgefärbter Salpeter in kleinen Krystallen (Rohsalpeter) auskrystallisirt, welcher noch an 15 bis 25, durchschnittlich 20 Proc. Chlornatrium und Chlorkalium, Erdsalze, Wasser und Farbstoffe enthält. Man bringt die ausgeschöpften Krystalle, auch wohl durch Umrühren der erkalteten Flüssigkeit gebildetes Salpetermehl in ein Gefäß mit falschem Boden, durch den die Mutterlauge abfließt. Sämmtliche Mutterlauge (Heck- oder Altlauge) fügt man dem nächsten Rohsieden hinzu, sobald die Lauge bis zur Abscheidung der Chlormetalle concentrirt ist.

Die während des Siedens niederfallenden Chlormetalle halten immer noch eine nicht unbedeutende Menge Salpeter zurück. Um ihnen diesen zu entziehen, bringt man sie in einen dicht geflochtenen Korb und hängt ihn in einen Kessel mit siedendem Wasser. Anfangs wird sich Alles lösen, bald ist die Flüssigkeit aber so mit Chlorkalium und Chlornatrium gesättigt, daß sie nichts mehr davon aufzunehmen vermag. Sie kann dann aber noch eine beträchtliche Menge Salpeter lösen. Deshalb wirft man in dem Maße, wie das Salz im Korbe verschwindet, frisches Salz mit einer Schaufel nach, läßt dieses einige Minuten in der siedenden Flüssigkeit, bringt dann einen anderen mit den Salzen gefüllten Korb hinein u. s. f., bis die Lauge mit Salpeter gesättigt ist. Das so vom Salpeter befreite Salz wird entweder zur Zersetzung der rohen Lauge verwendet oder als Digestivsalz in den Handel gebracht.

Der Rohsalpeter enthält, wie bemerkt, 15 bis 25 Proc. fremder Salze und ist daher in diesem Zustande zu keiner Verwendung fähig. Die meisten Salpeterwerke bringen ihr Product ungereinigt in den Handel und überlassen die Abscheidung der übrigen Salze eigenen Salpeterraffinerien, wo dann zugleich ostindischer, ungarischer und anderer Rohsalpeter verarbeitet wird. In diesem Falle pflegt man aber den Sal-

peter nicht in Mehl zu verwandeln, sondern läßt ihn in möglichst großen Krystallen anschießen.

Das Raffiniren oder Läutern des Rohsalpeters geschieht nach der französischen Methode auf die Weise, daß man in einem kupfernen oder eisernen Kessel*) in 12 Ctnr. Wasser (600 Liter) 24 Ctnr. Rohsalpeter bei gelinder Wärme löst, dann die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt und noch 36 Ctnr. Rohsalpeter einträgt. Bei diesem Verhältniß von Wasser und Salpeter wird, wenn derselbe etwa 20 Proc. Chloralkalien enthält, das salpetersaure Kali vollständig, vom Chlorkalium und Chlornatrium aber nur ein Theil gelöst werden. Der Rest der letzteren bleibt auf dem Boden des Kessels liegen und wird mit einer durchlöcherten Schaufel herausgezogen, um später ebenso, wie oben beschrieben, vom anhängenden oder eventuell noch ungelöst gebliebenen Salpeter befreit zu werden. Enthält der Salpeter Kalk- und Magnesiasalze, so fügt man eine kleine Menge kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction beim ersten Kochen hinzu, wobei sich kohlensaure Erdsalze niederschlagen. (Zur Lautenthaler Salpeterraffinerie löste man 100 Th. Rohsalpeter in 50 Th. Wasser, brachte zum Sieden und fügte dann noch 50 Th. Rohsalpeter zu.) Die heiße abgeschäumte Flüssigkeit wird dann mit der Hälfte des ursprünglich angewendeten Wassers verdünnt, mit etwas Leimlösung (auf 6000 Pfd. Rohsalpeter 2 Pfd. Leim in 40 Pfd. heißem Wasser gelöst) kräftig vermischt und wieder zum Sieden gebracht. Der Leim verbindet sich dabei mit den noch im Salpeter enthaltenen organischen Substanzen zu einer geronnenen Masse, die als Schaum an die Oberfläche steigt, von wo sie vorsichtig abgeschöpft wird. Die Klärung ist vollendet, wenn sich kein Schaum mehr zeigt und der Leim an der Oberfläche wie Oel fließt und die Flüssigkeit klar erscheint. Die Lauge bleibt dann, ohne sich unter 90° C. abzukühlen, ruhig 24 Stunden lang stehen, um sich möglichst zu klären, und wird darauf in kupferne flache Krystallisirbecken mit doppelt geneigtem Boden entweder colirt oder übergeschöpft. Sobald die Krystallisation beginnt, rührt man die Lauge fortwährend um, um Salpeter in Form von kleinen Nadeln (Salpetermehl) zu erhalten, welche weniger Mutterlauge mechanisch einschließen als große Krystalle. Man zieht das Mehl nach den höheren Theilen des Beckens, läßt es ablaufen und giebt es nach dem Weißwerden zum Auswaschen. Die abgezapfte Mutterlauge (1000 bis 1200 Pfd.) wird bei der nächsten Operation statt des Wassers angewendet, um neue Mengen Rohsalpeter zu lösen.

Das Waschen in Kasten oder Bottichen mit siebartigem Losboden, darauf Leinen, bezweckt das Verdrängen der Mutterlauge aus den Zwischenräumen des möglichst locker eingebrachten Krystallpulvers durch eine gesättigte Salpeterlösung, welche keinen Salpeter, wohl aber die Chlormetalle aus der Mutterlauge aufzunehmen vermag. Man füllt das Waschgefäß bis nahe zum Rand mit Mehl, schließt den Hahn zwischen beiden Böden, wenn keine Mutterlauge mehr abtropft, gießt aus einer Gießkanne 60 Pfd. kaltes Wasser auf den Salpeter und läßt einige Stunden stehen. Dann öffnet man das Abflußloch, um die Flüssigkeit abzulassen, und giebt wieder frisches Wasser auf das Mehl. Dieses wiederholt man so oft, bis zuletzt eine reine Salpeterlösung abläuft, in der man mit salpetersaurem Silber nur noch Spuren von Chloriden nachweisen kann. Besser wäscht man zum zweiten Male mit 60, dann zum dritten mit 24 Pfd. Salpeterlösung. Die ersten Waschwasser vereint man mit der Mutterlauge und wendet sie zum Lösen des Rohsalpeters an, die letzten dagegen, welche nur sehr wenig Chloride aufgenommen haben, dienen bei der folgenden Operation zum ersten Waschen des Mehls.

Nachdem das gewaschene Mehl noch einige Tage im Waschkasten gelassen, trocknet man dasselbe unter stetem Umrühren bei mäßigem Feuer in einer Pfanne oder auf leinwandüberzogenen Trockentafeln und giebt es so in den Handel, insofern der Salpeter nicht in Krystallen verlangt wird. In diesem Falle löst man das Mehl in wenig Wasser und läßt krystallisiren. Selten kommt der Salpeter, in eisernen Tiegeln geschmolzen und in eiserne Formen gegossen, in Kuchen in den Handel, welche bei grobstrahligem Gefüge stark durchscheinend, bei einem Kochsalzgehalte aber porzellanartig, körnig, ohne Strahlen und wenig durchscheinend sind. Schon $^1/_{80}$ Kochsalz macht sich auf diese Weise bemerklich, $^1/_{40}$ davon erzeugt in der Mitte einen nicht strahligen Kern und bei $^1/_{30}$ ist der Bruch nur noch an den Kanten strahlig. Die Kuchenform ist zwar bequemer für den Transport, aber die geschmolzene Masse läßt sich schwieriger pulverisiren, ist schwerer löslich und enthält zerfließliches salpetrigsaures Kali. Das Sal *Prunellae* oder das Nitrum tabulatum der Apotheken ist geschmolzener Salpeter.

Als Producte und Zwischenproducte bei dieser Raffination erfolgen nach Obigem: raffinirter Salpeter, Mutterlauge, Waschwasser, Schaum und Kochsalz. Mutterlauge und Waschwasser werden entweder wie oben angegeben weiter behandelt oder gemeinschaftlich oder jedes für sich von mehreren Suden so weit eingedampft, daß sich ein großer Theil des darin enthaltenen Kochsalzes beim Sieden ausscheidet. Dieses Kochsalz (Abfallsalz) wird mit einer Kelle herausgenommen oder in einem, auf dem Kesselboden befindlichen Siebe angesammelt und mit diesem herausgehoben und die daran hängende Salpeterlauge mit heißem Wasser abgewaschen. Die im Kessel zurückbleibende Lauge läßt man auf etwa 90° C. abkühlen und in Krystallisirgefäßen auf Laugensalpeter krystallisiren, den man wie Rohsalpeter reinigt. Das Kochsalz, wohl gemengt mit Erdsalzen (Bodensatz), wird entweder gleich mit heißem Wasser ausgewaschen oder zur Lauge im Kessel gelassen. Den Schaum von mehreren Roh- und Laugensalpetersuden sammelt man und reinigt ihn wie Rohsalpeter für sich.

Sonstige Reinigungsmethoden für Salpeter können noch in folgenden bestehen: Kochsalzhaltiger Roh-

---

*) Zweckmäßige Kesselheizung in Dingler's Journ. 117, 46; Longchamp, Vergleichung der älteren mit der neueren Methode der Salpeterraffinerie in Karsten's Archiv 1. Reihe, Bd. 3, S. 220; Salpeterraffinerie in Paris in Erdmann's Journ. Bd. 1, S. 96; Bd. 9, S. 237; Bd. 10, S. 527.

salpeter wird zur Ausziehung der Chloralkalien direct mit **kaltem** Wasser in vorhinniger Weise ausgewaschen, wobei man das Waschwasser noch mehrere Male zum Auswaschen anwendet, weil kochsalzhaltiges Wasser, so lange es nicht gesättigt ist, Kochsalz leichter auflöst als reines Wasser. Um ein Anhalten zu haben, wie oft man das Auswaschwasser wieder benutzen kann, muß man durch ein einfaches aräometrisches Verfahren seinen Salpeter- und Kochsalzgehalt ermitteln können. Das Aräometer wird auf die Weise hergestellt, daß man bei 17 bis 18° C. eine gesättigte Salpeterlösung bereitet und die Tiefe des eingetauchten Aräometers markirt. Dann sättigt man dieselbe Salpeterlösung mit Kochsalz, wodurch dieselbe befähigt wird, eine neue Menge Salpeter aufzunehmen. In die mit letzterem gesättigte Lauge senkt man das Aräometer wieder ein und bemerkt seinen natürlich weniger tiefen Stand. Nun werden, um zwischen den beiden Normalpunkten Theilstriche zu erhalten, zu der gesättigten Salpeterlösung bei derselben Temperatur von 5 zu 5 Gewichtstheile Kochsalz zugesetzt, dann der Stand am Aräometer bemerkt und so die Scale vollendet. Jeder Theilstrich giebt somit an, wie viel Kochsalz (durch Umrechnung) die bei der bestimmten Temperatur mit Salpeter gesättigte Lösung enthält. Soll nun die Waschlauge auf ihren Kochsalzgehalt probirt werden, so bringt man sie auf die Normaltemperatur, sättigt bei dieser mit Salpeter und senkt dann das Aräometer ein, dessen Stand nach einer berechneten Tabelle den Kochsalzgehalt in Procenten angiebt. — Das Auslaugen mit kaltem Wasser, einfacher, als mit heißem, hat den Uebelstand, daß mechanische Beimengungen (Sand, Nägel rc.) im Salpeter bleiben, welche bei seiner Anwendung zur Pulverfabrikation schädlich influiren. Die heiß bereitete Lösung kann zur Abscheidung solcher Beimengungen filtrirt werden. Färbende Bestandtheile werden durch Laugerei mit kaltem Wasser nicht ausgezogen.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann man den Salpeter fast chemisch rein darstellen, namentlich wenn man denselben zur Zersetzung der Chloride im gepulverten Zustande in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure besprengt, unter Umrühren einige Zeit erwärmt, dann auflöst und krystallisiren läßt. Das Salpetermehl thut man in eine Zuckerhutform, einen Trichter u. dgl., nachdem dessen Spitze mit Baumwolle verstopft worden, läßt die Mutterlauge abtropfen, bedeckt die Masse mit einer doppelten Lage von Filtrirpapier, dessen Rand an den Wandungen nach oben steht, und gießt destillirtes Wasser auf das Filter, welches sich zunächst mit Salpeter sättigt und die Mutterlauge verdrängt. Reagirt das abfließende Waschwasser mit Silbersalz nicht mehr auf Chlor, so läßt man die Masse völlig abtropfen und trocknet sie im Ofen auf Papier (Kali nitricum purum der Apotheken).

Zu **Lille** (**Dingler's** Journ. 173, 152) hat man das oben beschriebene Raffinirverfahren dahin modificirt, daß man aus Natronsalpeter und kohlensaurem Kali aus Rübenmelasse dargestellten Salpeter mit 8 bis 10 Proc. Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensauren Alkalien und Wasser vor dem Auflösen mit einer gesättigten Salpeterlösung auswäscht, welche keinen Salpeter, wohl aber viel Chloralkalien auszieht. Dann verfährt man in gewöhnlicher Weise, man löst auf, klärt durch Gelatine und erhält Salpetermehl mit nur $^1/_{2000}$ Chlorkalium. Die sodahaltigen Waschwasser sättigt man zur Bildung von Chlornatrium mit Salzsäure, welches beim Abdampfen und Krystallisiren der Lösung sich vom Salpeter scheidet.

3) **Kalisalpeter aus salpetersaurem Natron***). Die Fabrikation von Kalisalpeter aus Natronsalpeter hat sich erst seit dem Krimmkriege in Deutschland eingebürgert, indem die erste Fabrik in Stettin angelegt wurde, welche für die russische Regierung Kalisalpeter aus Chilisalpeter und russischer **Potasche** lieferte, während früher schon solcher Salpeter mittelst Chilisalpeters und aus dem Kelp gewonnenen Chlorkaliums nach **Longchamp's** Vorschlag bereitet wurde. Als die kalihaltigen Rohstoffe in Folge des durch die größere Concurrenz herbeigeführten Sinkens der Salpeterpreise zu theuer wurden, nahm man die billigere **Schlempekohle** (S. 513) zu Hülfe, welche etwa 30 Proc. kohlensaures Kali, 18 Proc. Chlorkalium und 10 Proc. schwefelsaures Kali enthält und wegen ihrer Unreinheit die Schwierigkeiten bei der Fabrikation vermehrte, aber die Erzeugung von Soda als Nebenproduct gestattete. Neuerdings ist durch die Auffindung der an Chlorkalium reichen Staßfurter Abraumsalze (S. 483) das Bedürfniß nach einem billigen und nachhaltigen Kalisalz befriedigt. Auch hat man das **Chlorbarium** in die Salpeterindustrie eingeführt.

Nach Vorstehendem kann demnach die Darstellung des Kalisalpeters geschehen aus:

a) **Chilisalpeter und Chlorkalium.** Diese beiden Salze, in der Kälte zusammengebracht, setzen sich nicht um und sind leichter löslich als Kalisalpeter; dampft man sie dagegen in Siedhitze ein, so entstehen salpetersaures Kali und Chlornatrium, weil sich dann ein außerordentlicher Löslichkeitsunterschied geltend macht, welcher bei dieser Temperatur zwischen den beiden letztgenannten Salzen besteht. Die Löslichkeit des Kalisalpeters nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, während Kochsalz in heißem Wasser nur unbedeutend löslicher ist als in kaltem. Es scheidet sich deshalb das Kochsalz während des weiteren Verdampfens ab und aus der geklärten Mutterlauge krystallisirt beim Erkalten Salpeter aus:

100 Th. Chilisalpeter	geben	119,1 Th. Kalisalpeter
87,9 „ Chlorkalium		68,8 „ Kochsalz
187,9		187,9

Der Gehalt des Chilisalpeters beträgt durchschnittlich 90 Proc. an reinem salpetersauren Natron, außerdem einige Procent Kochsalz und im Uebrigen Feuchtigkeit. Der Gehalt des Chlorkaliums muß nach oben (S. 490) angegebener Methode bestimmt werden.

Während nun **Longchamp** die Lösungen beider Salze zusammenbringt, erhitzt **Anthon** in einem gußeisernen Kessel so viel oder etwas mehr Wasser, als

*) **Grüneberg** in **Dingler's** Journ. 166, 75; **Kuhlmann** in **Wagner's** Jahresber. 1859, S. 182; **Bolley** in **Dingler's** Journ. 155, 418; **Anthon** in **Dingler's** Journ. 149, 39; **Grüneberg** in **Dingler's** Journ. 166, 75.

Chilisalpeter genommen werden soll, trägt denselben unter Umrühren ein, giebt in die zum Kochen gekommene Flüssigkeit unter stetem Umrühren das vorher abgewogene Chlorkalium und erhält noch $1/2$ Stunde im Sieden, wo sich dann Kalisalpeter und Kochsalz gebildet haben, welches letztere als Krystallmehl in der dadurch getrübten Flüssigkeit schwimmt. Zur Aufnahme des Kochsalzes hängt man in den Kessel mehrere thönerne oder metallene Schalen (S. 544), nimmt diese nach dem Vollwerden heraus, reinigt den Kesselboden von Ansätzen und hängt alsdann die Schalen wieder ein. Das ausgebrachte Kochsalz thut man in kleine Bottiche mit durchlöchertem Losboden mit Stroh und grober Leinwand darüber, gießt Wasser oder Kochsalzlösung oben auf, verdrängt dadurch die salpeterhaltige Lauge aus dem Kochsalz und läßt diese, sobald sie noch über 25° B. zeigt, wieder in den Kessel fließen. Zeigt bei weiterem Versieden die Lauge im Kessel, heiß gewogen, 40 bis 42° B., so läßt man denselben bedeckt zum Klären stehen, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines bleiernen Hebers in gußeiserne Krystallisirkessel über, läßt den Salpeter auskrystallisiren, bringt die Krystalle in mehr tiefe, als flache hölzerne Abtropfbehälter, dann, mit etwa 1 Proc. Chlornatriumgehalt und etwas zerkleinert, in Waschbütten. Nachdem man 18 bis 24 Stunden Wasser hat darauf stehen lassen, zapft man dieses ab, läßt abtropfen und läutert den etwa noch $1/5$ Proc. Chlornatrium enthaltenden Salpeter durch Auflösen in Regenwasser bis zu einer 43 bis 45° B. in der Hitze dichten Lösung, Aufwallenlassen, Abschäumen und Krystallisirenlassen. Dann schöpft man die Mutterlauge aus, nimmt den Salpeter heraus, entfernt schmutzige Stellen, wäscht ihn noch einmal leicht ab, läßt ihn abtropfen und trocknen und benutzt die bei der Läuterung erfolgende Mutterlauge und Waschwasser zum Waschen des Rohsalpeters. Waschwasser und Mutterlauge von letzterem werden beim Rohsieden zugesetzt. Sollte sich in der Mutterlauge der eine oder andere der beiden Rohstoffe, Natronsalpeter oder Chlorkalium, vorfinden, so giebt sich das dadurch zu erkennen, daß sich auf dem Kalisalpeter Krystalle von Natronsalpeter oder Chlorkalium abscheiden, wo man alsdann beim Mitversieden der Mutterlauge den noch fehlenden Rohstoff nachträglich hinzufügt. Enthält die Mutterlauge über 1,325 spec. Gew. ($35\,1/2$° B.), so pflegt ein Ueberschuß von Natronsalpeter darin zu sein, weil eine gesättigte Lösung von Kalisalpeter und Chlorkalium dieses Gewicht hat. 100 Pfd. Chilisalpeter können bis zu 118 Pfd. Kalisalpeter geben.

Coudurie löst gleiche Aequivalente Natronsalpeter und Chlorkalium in möglichst wenig Wasser und läßt die Mischung unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen in großen flachen Gefäßen verdampfen, wobei sich Chlornatrium ausscheidet. Während der Nacht, wo die Temperatur auf 7 bis 8° C. fällt, scheidet sich Kalisalpeter ab, während etwas Chlornatrium in Lösung bleibt.

Lunge beschreibt neuerdings (Dingler's Journ. 182, 385) das Fabrikationsverfahren in mehreren Fabriken Schottlands und Englands. Verfahren in einer schottischen Fabrik: Auflösen äquivalenter Mengen von unkrystallisirtem Chilisalpeter und Staßfurter Chlorkalium in einem großen Eisengefäße unter Zuleitung von Wasserdampf bis nahe zum Siedpunkte, Krystallisirenlassen, Raffiniren des Salpeters durch Auflösen in wenig Wasser in der Siedhitze, Filtriren durch leinene Beutel und Verfahren wie gewöhnlich, Auswaschen, bis salpetersaures Silberoxyd nur noch $1/100$ Proc. Chlornatrium anzeigt, Trocknen auf hölzernen Rahmen in 15 Fuß hoher Stube durch strahlende Wärme von einem am Boden hin und her laufenden gemauerten Canal. — Eindampfen der Mutterlauge vom auskrystallisirten Rohsalpeter in einem eisernen Kessel von 6 Fuß Durchmesser, Auskrücken des Kochsalzes, wiederholter Zusatz von Mutterlauge bei stetem Eindampfen und Auskrücken von Chlornatrium, Abkühlen der Mutterlauge behuf Ausscheidung von Salpeter, Zusatz der zweiten Mutterlauge zur ersten, Waschen des Kochsalzes nach dem Abtropfen zur Gewinnung der Mutterlauge, da das Kochsalz nicht verkäuflich ist.

Verfahren in einer anderen besser eingerichteten schottischen Fabrik: Auflösen des Kali- und Natronsalzes in großen bedeckten eisernen Kesseln, Krystallisirenlassen in oblongen, 4 Fuß tiefen, in einer Reihe stehenden schmiedeeisernen Gefäßen, jedes mit einer an einer gemeinschaftlichen Welle befindlichen Rührvorrichtung, Ausbringen des Salpetermehls in mit Blei ausgeschlagene Holztröge mit Doppelboden, Waschen wie gewöhnlich, Austreiben der letzten Theile Flüssigkeit durch eine Centrifuge, wodurch an Zeit, Raum und Feuerung beim Trocknen gespart wird.

Sehr zweckmäßiges Verfahren: Auflösen von einer 7 Ctnr. Natronsalpeter entsprechenden Menge Chlorkalium mit 60 bis 90 Proc. zu einer Flüssigkeit, welche heiß 1,2 bis 1,21 spec. Gew. hat, Zusatz des gelösten Chilisalpeters von 96 Proc. und so lange Feuerung, bis die Flüssigkeit 1,5 spec. Gew. zeigt, Auskrücken des gebildeten Chlornatriums auf eine schräge Fläche, von welcher die Mutterlauge in den Kessel zurückfließt, Auswaschen desselben bis zu $1/2$ Proc. Salpetergehalt, Waschwasser ebenfalls in den Kessel, klare Lauge während 24 Stunden in flachen Gefäßen unter zeitweiligem Umrühren zur Krystallisation hingestellt, Bedecken der abgetropften Krystalle während 7 bis 8 Stunden mit Wasser, Abziehen desselben, Abtropfen der Krystalle und nochmalige Waschung; um diesen Salpeter noch reiner oder in größeren Krystallen zu erhalten: Auflösen in Wasser in Kesseln von 5 bis 6 Fuß Weite und Tiefe und Krystallisirenlassen.

b) Chilisalpeter und Potasche *). Eine concentrirte Lösung beider Salze erleidet in der Siedhitze eine Umsetzung in salpetersaures Kali und wasserfreies kohlensaures Natron, welches letztere sich beim weiteren Versieden ausscheidet, während nach dessen Entfernung aus der erkaltenden Lauge Kalisalpeter anschießt. Beide Producte sind noch mit ihren gegenseitigen Salzen verunreinigt und müssen davon getrennt werden. Das Salpetermehl wird nochmals umkrystallisirt und die Soda in großem Ueberschuß in einen bis etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kessel gethan und

*) Gentele in Dingler's Journ. 118, 200; Bolley in Dingler's Journ. 155, 418.

dieses zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich aller Salpeter und kohlensaures Natron bis zur Sättigung. Nachdem der ungelöste Antheil von letzterem herausgenommen, thut man eine neue Menge Soda in den Kessel, aus welchem nun der Salpeter ausgezogen wird. Man nimmt ungelöste Soda heraus und wiederholt diesen Proceß so oft, bis eine hinreichend salpeterhaltige Lauge erfolgt, aus welcher man durch Verdampfen die Soda ausscheidet, dann auf Salpeter krystallisiren läßt. Nach Schwarz*) wendet man zweckmäßig zu diesem Processe Melassenpotasche (S. 513) an, welche wegen ihres Sodagehalts für manche andere Verwendungen weniger tauglich ist. Wäscht man den Salpeter alsdann zuletzt mit destillirtem Wasser aus, so erfolgt er fast absolut chlorfrei. In einer Mutterlauge davon fand Schwarz neben Salpeter, kohlensaurem Natron, Chlornatrium und schwefelsaurem Kali sehr bedeutende Mengen von Schwefelcyannatrium, salpetriger Säure, deutliche Mengen von Jod und Brom, letztere wohl aus dem Chilisalpeter herrührend.

Auch die Asche von Seepflanzen hat man ausgelaugt und durch die Lauge den Natronsalpeter in Kalisalpeter übergeführt, wobei neben Soda viel Kochsalz ausgeschieden wird**). Behuf der Fabrikation im Großen läßt Wöllner***) Potasche in einem 5 Fuß weiten und 4 Fuß hohen Eisenblechkasten sich klären; die geklärte Lauge von 42° B. fließt auf einer von Cement hergestellten geneigten Bahn in ein mit Pumpe versehenes Reservoir. Zur Erzeugung von Natronsalpeterlösung bringt man in einen Bottich 100 Ctnr. Natronsalpeter, läßt beständig einen Strahl Wasser darauf laufen und ergänzt ersteren, wenn sein Niveau im Bottich sinkt. Die klare Lauge von ebenfalls 42° B. fließt in einen mit Pumpe versehenen zweiten Bottich. Nachdem das stöchiometrische Verhältniß der Laugen berechnet ist, concentrirt man sie in einer Eisenblechpfanne von 15 Fuß Länge und 6 Fuß Breite auf 48 bis 50° B. und zieht das dabei niedergeschlagene kohlensaure Natron ununterbrochen nach dem hinteren Theil der Pfanne, von wo dasselbe bei genügender Menge in einen 2 Fuß weiten und $2^1/_2$ Fuß hohen eisenblechernen Filtrirkasten mit Losboden und 3 Zoll breitem Rand gelangt, worauf ein eiserner Deckel paßt. Zwischen Rand und Deckel legt man einen Kranz von dicker Leinwand und keilt denselben mit eisernen Keilen möglichst dampfdicht auf. Unmittelbar unter dem oberen Rande befindet sich der Dampfhahn. Dieser Apparat bezweckt die Trennung der Sodalauge von der Salpeterlauge vermöge ihrer specifischen Gewichte, indem eine concentrirte Sodalauge bei einer Temperatur über 100° C. 35° B. und eine Salpeterlauge 48 bis 50° B. hat. Läßt man Wasserdämpfe durch den Dampfhahn eintreten, so werden so viel davon zu concentrirter Sodalauge condensirt, als dieselben Soda aufnehmen können. Durch den Hahn unter dem Losboden fließt dann zuerst concentrirte Salpeterlauge ab und sobald die Lauge bloß 35° B. zeigt, so enthält sie keinen Salpeter mehr. Die abfließende Salpeterlauge, gemengt mit Sodalauge, gelangt in die Pfanne zurück. Die Salpeterlauge wird in eisernen Pfannen zur Krystallisation gebracht und die erfolgende Mutterlauge bei neuem Ansetzen wieder zugegeben. Zur Auffindung eines Salpetergehalts in der Soda kann die weiter unten zu beschreibende Pelouze'sche Methode dienen.

*) Dingler's Journ. 163, 314.
**) Polyt. Centralbl. 1859, S. 1697.
***) Polyt. Centralbl. 1860, S. 616.

c) Chilisalpeter und Aetzkali. Der Umstand, daß bei der Salpeterdarstellung aus Chilisalpeter und Potasche als Product und Nebenproduct zwei krystallisirbare Salze in Lösung neben einander auftreten, welche sich nur schwierig reinigen lassen, hat Landmann*) und Schnitzer**) veranlaßt, statt der Potasche Aetzkali anzuwenden, um durch eine Krystallisation gleich einen reinen und verkäuflichen Salpeter zu gewinnen. Man löst rohe Potasche und Chilisalpeter in einem eisernen Kessel in der zur Auflösung erforderlichen Menge Wasser, erhitzt unter Umrühren und trägt in die kochende Lösung so viel Aetzkalk ein, als zur Bindung der Kohlensäure des entstandenen kohlensauren Natrons erforderlich ist. Den gefällten kohlensauren Kalk läßt man sich nach Entfernung des Feuers absetzen, dampft die abgezogene klare Lauge auf 40° B. ein, läßt krystallisiren, concentrirt die Mutterlauge und läßt nochmals krystallisiren, wäscht die Salpeterkrystalle nach dem Abtropfen mit kaltem, schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser zur Entfernung anhaftender Natronlauge leicht ab und läßt sie trocknen. Die vom Kalisalpeter getrennte Natronlauge enthält noch die löslichen Verunreinigungen der Potasche und des Chilisalpeters und wird mittelst rohen Weinsteins auf Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) nutzbar gemacht.

In einer Fabrik in Lancashire wird Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Verfahren erst mittelst Schwefelsäure in schwefelsaures Kali und dieses dann durch Schmelzen mit Kalkstein und Kohle in kohlensaures Kali verwandelt. Chlorkalium scheint zur Zersetzung mittelst Schwefelsäure eine höhere Temperatur zu erfordern, als Chlornatrium. Die Verwerthung der auf diese Weise erzielten Potasche als solcher hat nicht gelingen wollen, sie hatte ein zu unscheinbares Ansehen und mußte mehrmals wieder aufgelöst und calcinirt werden, auch enthält sie leicht Cyankalium und cyansaures Kali. Für den Salpeterproceß ist dieselbe völlig tauglich. Die geschmolzene aus dem Ofen kommende Masse wird in denselben Apparaten mit ruhender Masse und circulirender Flüssigkeit, wie nach Shank's oder Dunlop's Verfahren bei der Sodafabrikation, ausgelaugt, die Lauge auf 1,070 bis 1,075 spec. Gew. verdünnt, durch Aetzkalk kaustisch gemacht, die Aetzlauge erst in einem Dampfkessel, dann in offenen Pfannen unter Ausschöpfen der sich abscheidenden Salze bis zu 1,50 spec. Gew. eingedampft, dann eine äquivalente Menge Natronsalpeter hinzugefügt, die Lösung zur Krystallisation gebracht und die Mutterlauge wieder eingedampft und zur Krystallisation gegeben. Während des Eindampfens scheidet sich meist kohlensaures Natron ab; die hauptsächlich kaustisches Natron neben etwas Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaurem Kali

*) Dingler's Journ. 117, 78.
**) Dingler's Journ. 162, 132.

enthaltende Mutterlauge wird bis zum glühenden Fluß eingedampft und das erfolgende schwach bläuliche Aetznatron ist Handelswaare. Der Salpeter wird in eisernen Gefäßen mit kaltem Wasser bis zu einem Chlornatriumgehalt von 0,1 Proc. ausgewaschen, in eisernen Kesseln in der Hitze unter Rühren mittelst Maschinenkraft aufgelöst, auskrystallisirt, das Mehl mit destillirtem Wasser gewaschen, bis eine hinreichende Reinheit erzielt ist (0,0001 Proc. Kochsalz?). Das Trocknen geschieht in einer 15 Fuß langen, 6 Fuß breiten und 6 Fuß hohen Kammer mit Spitzbogengewölbe auf hölzernen Gerüsten, indem heiße Luft von einer Feuerung durch eiserne Röhren circulirt und eine Temperatur von 70° C. in der Kammer unterhalten wird. Man stellt auf diese Weise 400 Ctnr. Salpeter pr. Woche her.

d) Chilisalpeter und Chlorbarium. Zur Erzielung größerer Ausbeute und eines reineren Productes löst man 1 Aeq. Chlorbarium in doppelter und 1 Aeq. Natronsalpeter in einfacher Wassermenge auf, mischt beide Lösungen bei Siedhitze und läßt durch Erkalten salpetersauren Baryt auskrystallisiren. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch Nitrat und aus der dabei erfolgenden, neben Chlornatrium noch etwas Barytsalz enthaltenden Mutterlauge fällt man durch schwefelsaures Natron Barytweiß (Permanentweiß, Blanc fixe). Den salpetersauren Baryt löst man in Wasser und wandelt ihn durch Zusatz von schwefelsaurem Kali in salpetersaures Kali und schwefelsauren Baryt (Barytweiß) um. Der aus der Lösung auskrystallisirte Salpeter kann mit Chloralkalien etwas verunreinigt sein. Wendet man zur Zerlegung des salpetersauren Baryts kohlensaures Kali an, so kann der erfolgende kohlensaure Baryt durch Neutralisiren mit Salzsäure in Chlorbarium verwandelt werden.

Prüfung des Kalisalpeters. Man prüft denselben mittelst salpetersauren Silbers auf Chlor (Chlornatrium, Chlorkalium), mittelst Chlorbariums auf Schwefelsäure, mittelst kohlensauren Natrons auf Kalk- und Talkerde (weiße Fällung), welche durch oxalsaures Kali (Kalksalze) und nach Entfernung des Kalkes durch phosphorsaures Natron und Ammoniak (Magnesia) unterschieden werden. Ein Natrongehalt giebt sich an der gelben Flammenfärbung beim Behandeln einer Probe vor dem Löthrohr zu erkennen; durch salpetersaures Natron wird der Salpeter feucht, bei Rohsalpeter auch wohl durch salpetersauren Kalk und Chlorcalcium. Reiner Salpeter ist völlig weiß, trocken, in destillirtem Wasser ohne Rückstand löslich und durch obige Reagentien unveränderlich. Aus der Stärke der Reactionen läßt sich auf den Grad der Verunreinigungen schließen. Der ostindische Rohsalpeter ist weiß und gewöhnlich reiner, als der häufig gelblich gefärbte europäische. Nach Werther pflegten in ersterem mehr alkalische Erden, als Schwefelsäure vorhanden zu sein, und zwar nahezu in gleichen Mengen Kalk- und Talkerde. In vielen Rohsalpetern soll nach demselben das Verhältniß von Chlorkalium zu Chlornatrium wie $\frac{2}{3}$: $\frac{1}{3}$ sein. Die geringste Menge salpetrigsaures Salz erkennt man an dem Blauwerden von Stärkekleister, wenn man damit versetzte Jodkaliumlösung und Schwefelsäure hinzufügt. Jodkalium zersetzende Substanzen (Jodsäure, Eisenoxyd &c.) müssen abwesend sein.

Salpeterproben. Dieselben sind entweder empirische und gestatten, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, eine rasche Ermittlung des Gehalts an salpetersaurem Kali (namentlich beim Ankauf von Rohsalpeter angewendet) oder chemische. Letztere geben zwar genauere, aber meist nur indirecte Resultate, indem man dadurch nicht den Gehalt an salpetersaurem Kali, sondern nur den an Salpetersäure (gleichviel, ob an Kali oder Natron gebunden) und fremden Beimengungen (außer Natron) erfährt.

1) Zu den empirischen Salpeterproben gehören folgende:

a) Schwedische Probe*) von Schwarz. Dieselbe basirt darauf, daß reiner Salpeter nach dem Schmelzen und Erstarrenlassen einen grobstrahligen Bruch zeigt, dieser aber um so mehr verschwindet, je unreiner derselbe. Schon $2\frac{1}{2}$ Proc. Kochsalz machen das strahlige Gefüge völlig verschwinden, ohne daß man jedoch bei den wenig charakteristischen Abstufungen vom grobstrahligen bis zum dichten Gefüge einen Schluß auf den proportionalen Kochsalzgehalt machen kann.

b) Französische Salpeterprobe, von Riffault**) 1789 eingeführt, ist auf dasselbe Princip wie die Reinigung des Salpeters basirt, d. h. daß eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung von reinem Salpeter bei derselben Temperatur keinen Salpeter, wohl aber noch Chloride zu lösen vermag.

Man bringt 400 Grm. einer feingepulverten Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Rohsalpeters in ein Becherglas und übergießt sie mit 500 C.-C. einer gesättigten Salpeterlösung, rührt das Ganze mit einem Glasstabe einige Minuten lang, läßt absetzen und gießt die über dem Salz stehende Flüssigkeit klar ab. Darauf fügt man nochmals 300 C.-C. derselben Salpeterlösung hinzu, läßt diese 10 Minuten lang mit der Probe in Berührung und bringt das Ganze auf ein nicht faltiges Filter. Nach dem vollständigen Abtropfen der Flüssigkeit nimmt man das Filter vorsichtig, ohne es zu zerreißen, aus dem Trichter, legt es auf mehrere Lagen auf porösen Steinen ausgebreitetes Filtrirpapier und breitet die Probe in einer möglichst dünnen Schicht auf dem Filter aus. Sobald die anhängende Flüssigkeit vollständig von dem Papier und den Steinen eingesogen ist, nimmt man die Probe mit einem kleinen Spatel von dem Filter, bringt sie in ein gewogenes Becherglas und trocknet sie darin unter Umrühren mit einem Glasstabe auf dem Sandbade. Das Gewicht des zurückbleibenden Salpeters durch 4 dividirt, giebt den Procentgehalt an.

Diese Methode ist mit mehreren Fehlern behaftet, denn die nach der Behandlung mit Salpeterlösung zurückbleibende Masse ist kein reiner Salpeter, sondern enthält noch alle erdigen und sonstigen mechanischen Beimischungen, wodurch also ein zu hoher Gehalt angegeben

---

*) Berzelius' Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. III, 127.

**) Botté et Riffault, Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon; deutsch von F. Wolf, Berlin 1816, S. 127.

wird. Eine andere Fehlerquelle beruht darin, daß eine gesättigte Salpeterlösung, sobald sie Kochsalz aufgenommen hat, im Stande ist, noch eine gewisse Menge Salpeter zu lösen. Es ist dies wohl dadurch zu erklären, daß das salpetersaure Kali sich theilweise mit dem Chlornatrium zu Chlorkalium und salpetersaurem Natron umsetzt; das letztere ist leichter in kaltem Wasser löslich, wie der Kalisalpeter, von dem dann noch wieder so viel gelöst wird, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Diese Fehlerquelle läßt daher den Salpeter geringhaltiger erscheinen, als er wirklich ist. Trotzdem soll durch Erfahrung festgestellt sein, daß diese Probe durchschnittlich einen um 2 Proc. zu hohen Gehalt anzeigt. Die französische Regierung läßt daher stets von dem Resultat der Analyse 2 Proc. abziehen und berechnet hiernach den Geldwerth der Salpeterlieferung.

c) Oesterreichische Salpeterprobe von Huß*) beruht darauf, daß gleiche Mengen Wasser von verschiedener Temperatur verschiedene, aber bestimmte Mengen Kalisalpeter unbekümmert anwesender Chloralkalien zu lösen vermögen und daß eine Auflösung von Salpeter in Wasser sofort Krystalle abzusetzen beginnt, sobald die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt. Zur Ausführung der Untersuchung löst man 40 Th. des zu prüfenden Salpeters in 100 Th. Wasser von 45° R. auf und stellt das Glas mit der warmen Flüssigkeit anfangs wohl in kaltes Wasser, wobei man mit dem Thermometer fortwährend rührt und den Temperaturgrad genau beobachtet, bei welchem die ersten Krystalle erscheinen. Dieses wird bei chemisch reinem Salpeter genau bei 20,25° R. eintreten; je mehr fremde Salze beigemischt sind, um so weiter muß die Flüssigkeit abgekühlt werden, ehe sie zu krystallisiren beginnt. Die Genauigkeit dieser Methode wurde von Werther**) bestritten, neuerlich ist sie aber von Fr. Toel***) wieder geprüft und von ihm für völlig zuverlässig erklärt. Man soll nach Toel dabei nur die Vorsichtsmaßregel anwenden, das während des Lösens verdampfte Wasser wieder zu ersetzen, also das Gewicht des Glases mit der Flüssigkeit nach erfolgter Lösung durch Zusatz von Wasser wiederherstellen; außerdem soll man die warme Flüssigkeit rasch filtriren, um mechanisch beigemengte oder unlösliche Stoffe zu entfernen, die sonst die Krystallisation beschleunigen würden. Endlich hat man sich davon zu überzeugen, daß das bei der Prüfung gebrauchte Thermometer genau mit dem von Huß angewendeten übereinstimme, indem man zuerst mit chemisch reinem Salpeter arbeitet und die Angabe des Thermometers nach der von Huß entworfenen Tabelle corrigirt.

*) Jahrb. des polyt. Instituts in Wien. I, 415.
**) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 52, S. 305.
***) Dingler's Journ. 142, 284.

Tabelle zur Bestimmung des Gehalts eines Rohsalpeters nach Huß.

Temperatur ° R.	100 Th. der Lösung enthalten Salpeter.	100 Th. des Salpeters enthalten salpetersaures Kali.	Temperatur ° R.	100 Th. der Lösung enthalten Salpeter.	100 Th. des Salpeters enthalten salpetersaures Kali.
8	22,27	55,7	14,25	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	50,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,44	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,85	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

Während nach Ragsky ein Gehalt von Natronsalpeter eine frühere Krystallisation herbeiführt, so fand Toel, daß die verschiedensten Salze (Natronsalpeter, Kochsalz, kohlensaures Kali und Natron), bis zu 25 Proc. dem Salpeter zugemischt, den Krystallisationspunkt nur unbedeutend veränderten.

2) Von den chemischen Proben sind folgende bemerkenswerth:

a) Gay-Lussac's Probe*). Umwandlung des Salpeters durch Glühen mit $\frac{1}{4}$ Th. Holzkohle und 4 Th. Kochsalz und Bestimmung des entstandenen kohlensauren Alkalis auf alkalimetrischem Wege (S. 524). Die Probe ist umständlich und Natronsalpeter wird mit als Kalisalpeter bestimmt.

b) Methode von Pelouze**) und Reich***), nach welchen die Güte des Salpeters durch Bestimmung des Salpetersäuregehalts gemessen wird. Diese Methoden sind bei Abwesenheit von Natronsalpeter sehr geeignet; über die Anwesenheit des letzteren geben die Methoden keinen Aufschluß.

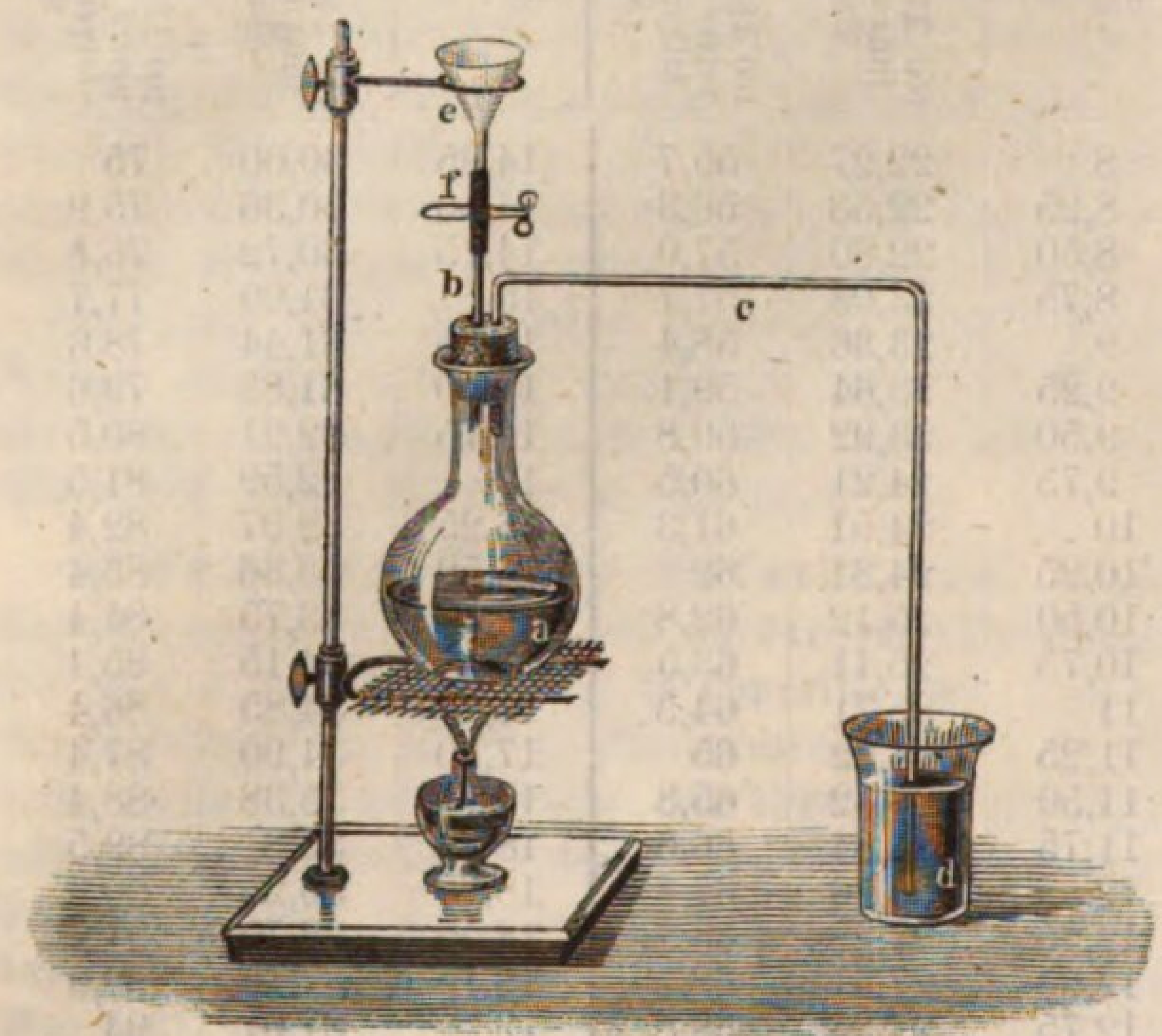
Pelouze's volumetrisches Verfahren besteht darin, eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz mit der aus dem Salpeter ausgetriebenen Salpetersäure zusammenzubringen, dadurch einen Theil des Oxyduls in Oxyd zu verwandeln, den Rest des Oxyduls durch Chamäleon zu titriren und daraus den Gehalt an Salpetersäure zu berechnen:

$$6\,FeO + NO_5 = 3\,Fe_2O_3 + NO_2.$$

*) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 52, S. 300.
**) Ann. de chim. et de physique, T. 20, p. 131.
***) Dingler's Journ. 160, 357.

In die Flasche *a* (Fig. 962) bringt man Schwefelsäure und 0,83 Grm. Eisendraht, setzt den Stöpsel mit den beiden Glasröhren *b* und *c* auf, läßt letztere in das Luftabschluß bewirkende Wasser des Gefäßes *d* eintauchen

Fig. 962.



und erwärmt *a* mit einer Spirituslampe. Nachdem das Eisen aufgelöst, nimmt man Spirituslampe und Wasserglas *d* weg, thut in den Trichter *e* ½ Grm. des Salpeters, gießt etwas Wasser darauf, läßt das Gemisch durch öfteres momentanes Oeffnen des Quetschhahns *f* zu verschiedenen Malen in kleinen Portionen in *a* ein und spült den Trichter mit destillirtem Wasser nach. Dann läßt man *c* wieder in Wasser eintauchen, kocht die Flüssigkeit in *a* bis zum Hervortreten einer gelben Färbung (etwa ½ Stunde), vertauscht das Gefäß *d* mit einem solchen mit frischem Wasser, läßt nach unterbrochenem Kochen das Wasser aus *d* in *a* übertreten, gießt den Inhalt aus *a* rasch in ein Becherglas und titrirt das noch vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon (Bd. II. S. 460). Es vermag 1 Atom Kalisalpeter (101,11) das Oxydul von 6 At. Eisen (168) zu oxydiren. Verbrauchte man z. B. 0,8 C.-C. Chamäleonlösung, von welcher 116,6 C.-C. 1 Grm. Eisen entsprechen, so repräsentiren die 0,8 C.-C. 0,0068 Grm. Eisen und es sind 0,83 — 0,0068 = 0,8232 Grm. Eisen von ½ Grm. Salpeter oxydirt. Dies entspricht nach der Proportion 168 : 101,11 = 0,8232 : x = 0,495 Grm. oder nach der Proportion 0,5 : 0,495 = 100 : x = 99 Proc. salpetersaurem Kali. Die Resultate können etwas variiren, da, wie Abel und Bloxam*) gezeigt haben, ein Theil Salpeter sich leicht der Zersetzung entzieht.

Nach Reich's Probe, von H. Rose**) und Fresenius***) empfohlen, schmilzt man 1 bis 2 Grm. Salz bei gelinder Temperatur, um es zu trocknen, in einem bedeckten Platintiegel ein, läßt erkalten und findet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt. Dann erhitzt man den Tiegelinhalt wieder zum Schmelzen, gießt die flüssige Masse in ein erwärmtes Porzellanschälchen, pulvert, trocknet vor dem Abwägen scharf aus, glüht 2 bis 3 Grm. feines Quarzpulver im Platintiegel gut durch, bestimmt das Gewicht des Tiegels nebst Inhalt nach dem Erkalten, mengt 0,5 Grm. trocknes Salpeterpulver ein, überzeugt sich auf der Wage, ob beim Mengen kein Verlust stattgefunden hat, glüht den bedeckten Tiegel etwa ½ Stunde lang bei einer schwachen, am Tage eben sichtbaren Rothglühhitze, läßt abkühlen und findet aus dem Gewichtsverlust die durch Quarz ausgetriebene Salpetersäuremenge. Nennt man diese S und sind n Theile Salpeter eingewogen, so entspricht derselbe $187,4 \frac{S}{n}$ Proc. von salpetersaurem Kali und

$157,4 \frac{S}{n}$ Proc. von salpetersaurem Natron bei Natronsalpeter. Wendet man höhere Glühtemperatur an, so können sich Chloralkalien verflüchtigen. Die Atmosphäre um den Tiegel herum muß oxydirend sein, weil bei einer reducirenden Flamme unter Bildung von kohlensaurem Natron Chlorwasserstoff entweicht. Quarz zur Austreibung der Salpetersäure ist dem von Peligot dafür empfohlenen sauren chromsauren Kali vorzuziehen.

c) Analytische Probe. Nachstehendes analytische Verfahren, zum Theil nach Persoz*), giebt hauptsächlich Kenntniß von den fremden Bestandtheilen im Salpeter.

Wasserbestimmung durch gelindes Schmelzen von 5 bis 10 Grm. im Platintiegel (bei etwa 120° C.) und mehrmaliges Wägen bis zum Uebereinstimmen zweier Wägungen. Bei Anwesenheit von salpetersaurer Kalkerde und Magnesia fügt man zur Vermeidung ihrer Zersetzung 1 Grm. trocknes neutrales chromsaures Kali hinzu.

Unlösliches, durch Lösen der geschmolzenen Masse in destillirtem Wasser, Filtriren auf ein gewogenes Filter, Auswaschen, Trocknen bei 120° C., Abziehen des Filtergewichts (Thon, Sand, Eisenoxyd, Verpackungsmaterial ꝛc.).

Chlor bringt man am besten als Kochsalz in Rechnung. Zu seiner quantitativen Bestimmung stellt man sich eine Lösung von salpetersaurem Silber dar, die im Liter $\frac{1}{10}$ Atom enthält. Man wägt 16,61 Grm. chemisch reines salpetersaures Silber, welches durch Schmelzen von aller freien Säure und Feuchtigkeit befreit ist, genau ab, bringt es in eine Literflasche, löst es darin in destillirtem Wasser und fügt zuletzt so viel Wasser hinzu, daß die Flasche gerade bis zur Marke gefüllt wird. Von dem zu prüfenden Salpeter wägt man dann 5,85 Grm. oder sonst eine beliebige Menge ab, löst in ungefähr 50 C.-C. Wasser, fügt einen Tropfen einer nicht zu concentrirten Lösung von neutralem (gelbem) chromsauren Kali hinzu und läßt dann aus einer in 0,2 C.-C. getheilten Quetschhahnbürette tropfenweis so lange von der Silberlösung zufließen, bis das gefällte Chlorsilber durch eine Spur ihm beigemischten chromsauren Silbers eine schwach röthliche Färbung erhält. Man sieht das Eintreten

*) Dingler's Journ. 143, 282.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1862, S. 304.
***) Ebend. 1862, S. 184.

*) Dingler's Journ. 161, 284.

der Reaction am schärfsten, wenn man die Prüfung in einer kleinen mit einem Glasstöpsel zu verschließenden Flasche vornimmt, diese nach jedesmaligem Zusatz stark umschüttelt und sie dann auf ein weißes Papier stellt. Der geringste Farbenwechsel wird dann sofort sichtbar werden. Bei sehr genauen Prüfungen löst man zweckmäßig eine größere Quantität des Salpeters in einem bekannten Volum Wasser und verwendet zur Prüfung einen bestimmten Theil der Lösung, welchen man mit einer Pipette herausnimmt; dabei sucht man dann den Chlorgehalt nur annähernd zu bestimmen, indem man rasch aus der Bürette so viel Silberlösung zufließen läßt, bis die rothe Farbe deutlich eintritt. Bei der zweiten Prüfung verwendet man dann dasselbe Volum der Salpeterlösung, läßt Silberlösung rasch zufließen, bis man 1 bis 2 C.=C. weniger zugelassen hat, als bei der vorigen Prüfung zur Hervorbringung der rothen Farbe erforderlich waren. Nach kräftigem Umschütteln setzt man dann tropfenweis mehr Silberlösung zu, bis man gerade das Eintreten der rothen Färbung, die beim Schütteln nicht wieder verschwindet, bemerkt. Hat man dann gerade 5,85 Grm. Salpeter angewendet, so zeigt jeder C.=C. der verbrauchten Silberlösung 0,1 Proc. Kochsalz an, — da man 0,1 C.=C. an der Bürette ablesen kann, so findet man den Gehalt auf 0,01 Proc. genau; hat man eine andere Quantität Salpeter zur Prüfung genommen, so findet man den Procentgehalt an Kochsalz durch Rechnung, — 1 C.=C. der Silberlösung entspricht 0,00585 Grm. Kochsalz. Bei der Prüfung des Salpeters giebt diese von Mohr erfundene Methode absolut genaue Resultate, sobald die Flüssigkeiten völlig neutral sind; das salpetersaure Silber muß daher vor der Anwendung geschmolzen werden, das chromsaure Kali muß eine Lösung des krystallisirten gelben Salzes sein; von letzterem wendet man gerade nur so viel an, daß die zu prüfende Flüssigkeit einen bei Tageslicht gerade eben sichtbaren gelben Schein bekommt.

Schwefelsäure wird ebenfalls maßanalytisch bestimmt; sie kommt aber meist in so geringer Menge vor, daß man sie unberücksichtigt lassen kann. Beim Titriren erhitzt man die abgemessene Salpeterlösung, fügt titrirte Chlorbariumlösung in geringem Ueberschuß hinzu und neutralisirt diesen Ueberschuß wieder durch Zutröpfeln von Salpeterlösung aus einer Bürette bis zum neutralen Punkt, zu dessen Erkennung öfters eine kleine Probe abfiltrirt werden muß.

Kalk= und Talkerde, als salpetersaure Salze in Anrechnung gebracht, fällt man durch kohlensaures Kali; der Niederschlag giebt beim starken Glühen Kalkerde und Magnesia. Dieselben können durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit oxalsaurem Kali und phosphorsaurem Natron=Ammoniak einzeln bestimmt werden.

Salpetersäure wird nach dem oben angegebenen Verfahren von Reich ermittelt.

Organische Substanzen, gelbe Färbung veranlassend, geben einen Gewichtsverlust beim Glühen des trocknen Salpeters mit neutralem chromsauren Kali oder entfärben Chamäleonlösung.

Natron läßt sich nur auf gewöhnlichem analytischen Wege quantitativ ermitteln. Zu seiner Erkennung sind verschiedene Methoden angegeben. Toel und Hoyermann*) bestimmen den Salpetergehalt zunächst nach der Huß'schen Probe, erhitzen eine Probe Salpeter mit kohlensaurem Kali, welches das salpetersaure Natron in salpetersaures Kali überführt, und bestimmen den sich erhöhenden Krystallisationspunkt von Neuem. Nach Wild**) ertheilt bei schwefelsäure=, chlor= und erdenfreiem Salpeter ein Gehalt von 3 bis 4 Proc. Natronsalpeter nach dem Schmelzen ein emailweißes Ansehen. Reinsch***) erkennt Natronsalpeter an der gelbgesäumten Flamme, welche ½ Grm. Salpeter beim

Fig. 963.

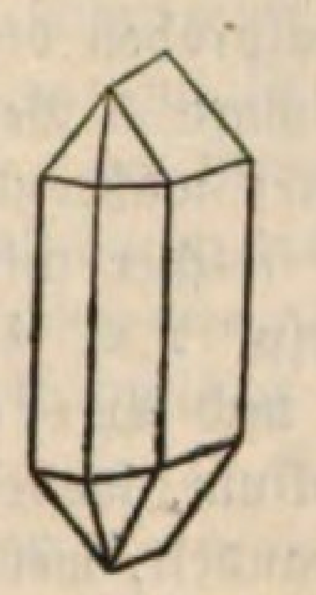


Fig. 964.

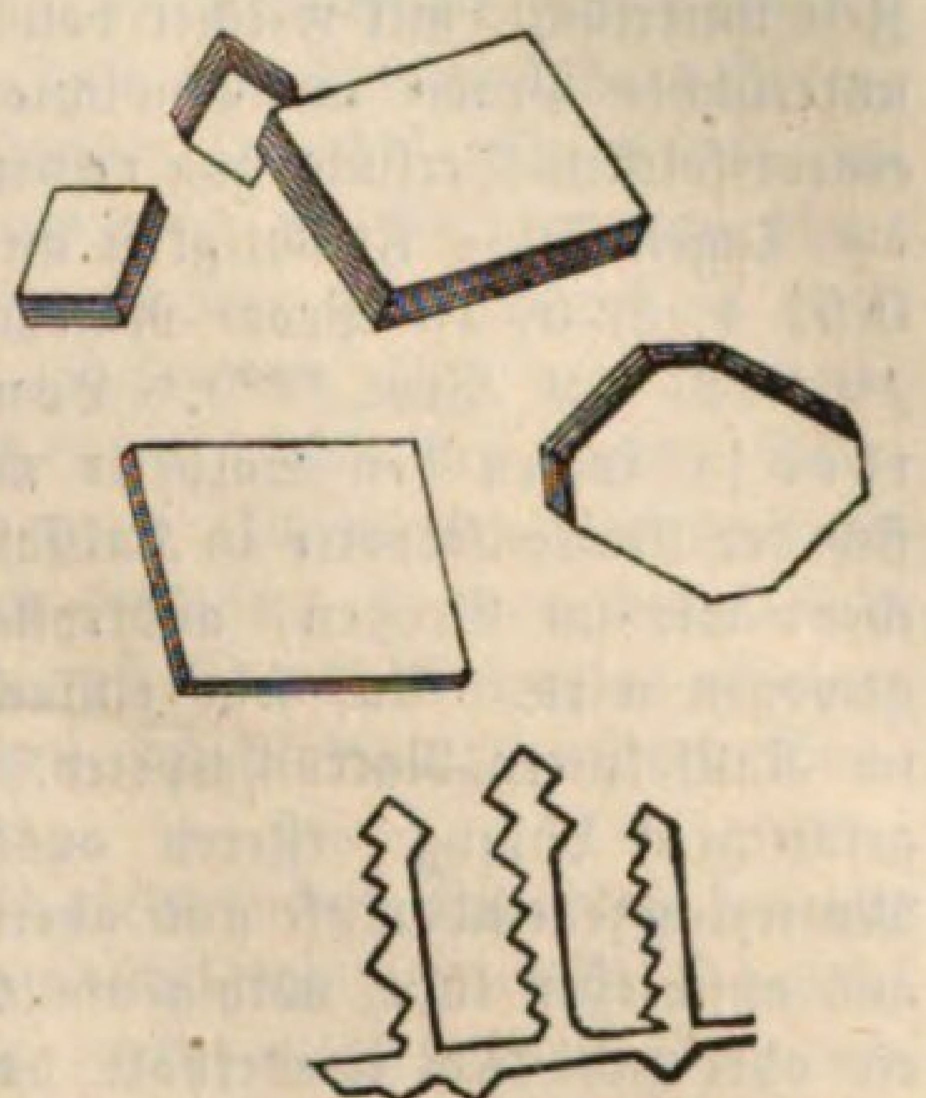


Fig. 965.

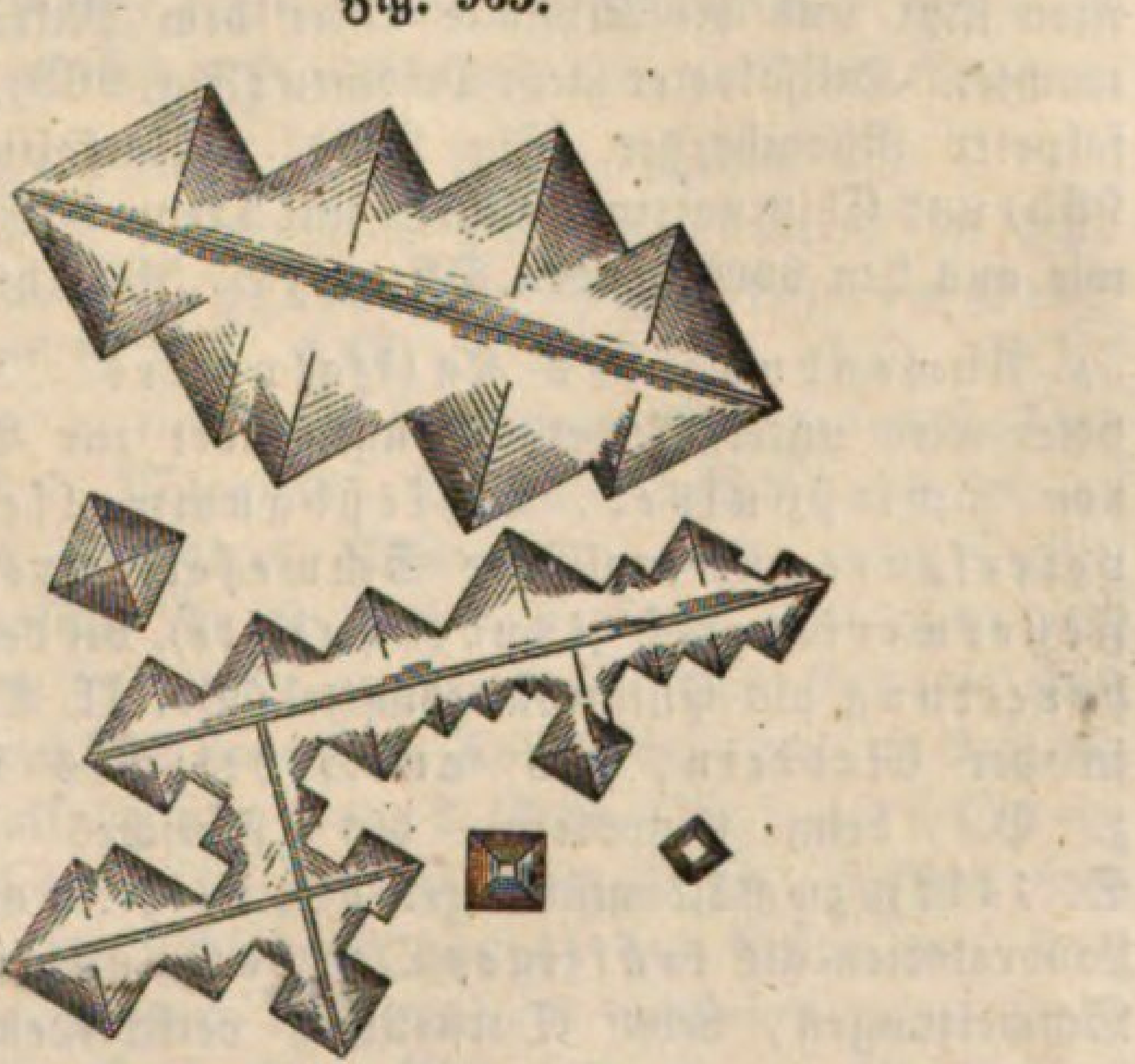
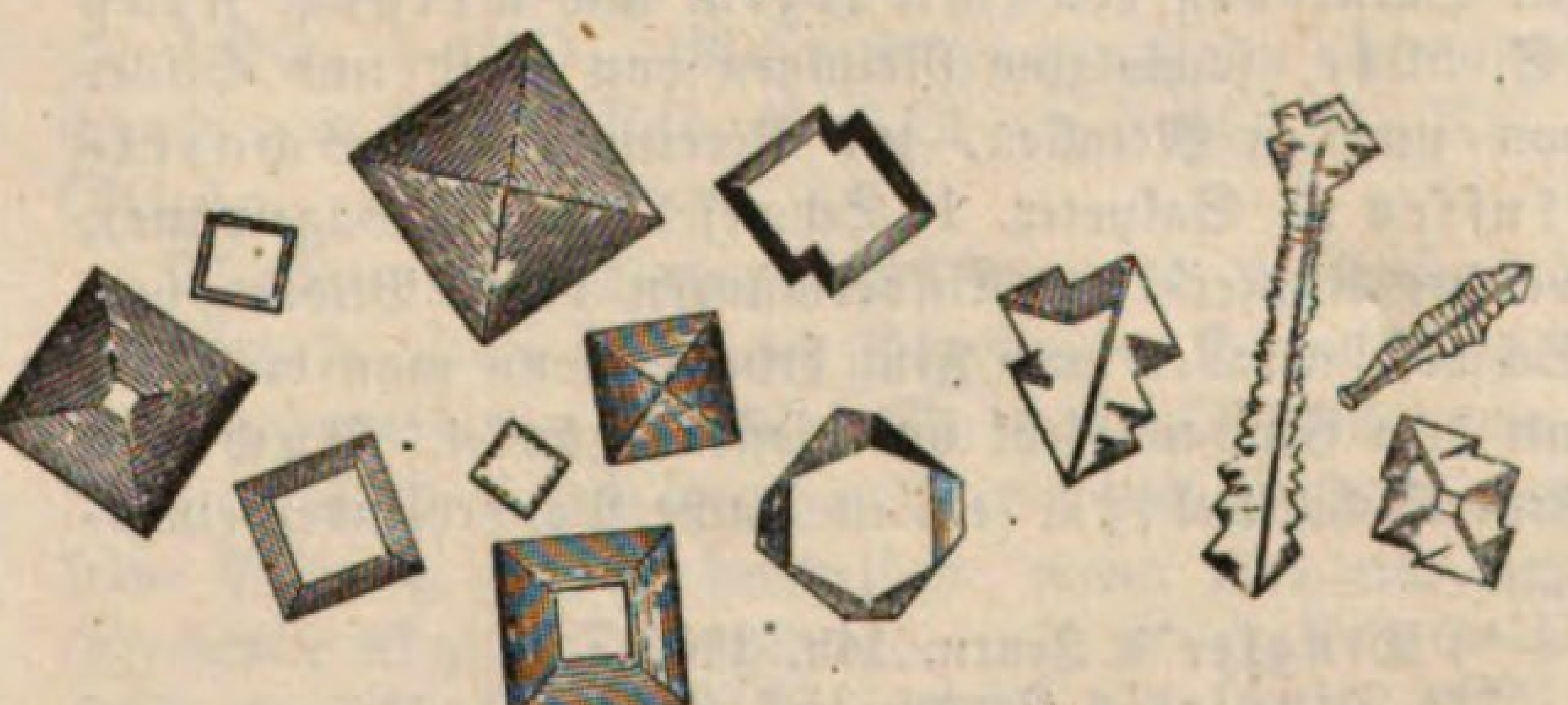


Fig. 966.



*) Dingler's Journ. 142, 284.
**) Polyt. Centralbl. 1856, S. 414.
***) Jahrb. f. Pharm. Bd. 7, S. 19.

Verpuffen auf Kohle vor dem Löthrohr zeigt. Anthon*) wendet eine Modification der Riffault'schen Salpeterprobe (S. 556) zur Prüfung des Salpeters auf Natronsalpeter auf aräometrischem Wege an; nach Bolley**) schließt aber dieses Verfahren große Unsicherheit ein. Man hat auch wohl aus dem Feuchtwerden des Kalisalpeters auf einen Gehalt an Natronsalpeter geschlossen, indem man Gemenge von reinstem Kalisalpeter, welcher während 14 Tagen keine Feuchtigkeit angezogen, mit Natronsalpeter in verschiedenen Verhältnissen vermengt, diese Gemenge mit der zu untersuchenden Probe über ein unter einer Glasglocke befindliches Gefäß mit Wasser stellt und nach einiger Zeit untersucht, mit welcher von den Normalproben die untersuchte Probe im Gewichte übereinstimmt. Bei einem solchen Versuche zog reiner Kalisalpeter während 14 Tagen keine Feuchtigkeit an, dagegen solcher mit 0,5, 1, 3, 5, 10 Proc. Natronsalpeter resp. 2,4, 4, 10, 12, 19 Proc.***). Longchamp und Werther†) kochen den Salpeter mit Chlorkalium, wobei sich der Natronsalpeter in Kalisalpeter verwandelt, welcher, wie im Großen, auskrystallisirt, gewaschen und gewogen wird. Auf sehr einfache Weise entdeckt man im Kalisalpeter Natronsalpeter, wenn man aus einer gesättigten Lösung ersteren auskrystallisiren läßt, die Mutterlauge eindampft und abermals Kalisalpeter daraus anschießen läßt, nöthigenfalls diese Operation noch ein oder zwei Mal wiederholt, dann einen Tropfen von der letzten Mutterlauge auf einem Glasstreifen krystallisiren läßt und die Krystalle unter dem Mikroskop betrachtet. Kalisalpeter giebt Prismen (Fig. 963), Natronsalpeter Rhomboeder (Fig. 964), Chlorkalium (Fig. 965) und Chlornatrium Würfel mit Treppen (Fig. 966), wie aus den vorstehenden Skizzen (S. 562) hervorgeht.

Anwendung des Kalisalpeters. Der Salpeter wird unter Anderem angewendet zur Bereitung von Schießpulver, Schießbaumwolle, Salpetersäure und englischer Schwefelsäure, in der Feuerwerkerei (s. Zündrequisite), bei der Glasbereitung als Entfärbungsmittel (Bd. II. S. 1311), in der Medicin, als antiseptisches Mittel, z. B. beim Einpökeln des Fleisches (Bd. I. S. 1412), zu Kältemischungen (S. 121), in chemischen Laboratorien als kräftiges Oxydationsmittel bei Schmelzungen, behuf Darstellung verschiedener Präparate, in metallurgischen Laboratorien hauptsächlich zur Darstellung von schwarzem und weißem Fluß (S. 504), sowie zum Reinigen von Gold und Silber von unedlen Metallen, zur Bereitung des Schnellflusses (3 Salpeter, 1 Schwefel und 1 Sägespäne), welcher Kupfer- und Silbermünzen durch Bildung von Schwefelmetallen zum Fluß bringt, wenn man dieselben mit dem Fluß umgiebt und diesen anzündet. Bucher's Feuerlöschmittel††), ein in flache Pappcylinder eingestampftes Gemenge von 60 bis 66 Salpeter, 36 bis 30 Schwefel und 3,5 bis 4 Kohle, entwickelt beim Entzünden schweflige Säure, welche die Verbrennung unterdrückt. Aehnlich wirkt Zeisler's Löschmittel*). Knallpulver ist ein Gemenge von 3 Salpeter, 2 kohlensaurem Kali und 1 Schwefel, welches beim Erhitzen auf Eisenblech unter Bildung von Schwefelkalium anfangs schmilzt, dann heftig explodirt, indem der Salpeter unter Entbindung von Stickstoff das Schwefelkalium oxydirt. — Das Pyro- oder Düppelpapier (Salpeterpapier, Dingler's Journ. 177, 295) ist nitrificirtes ungeleimtes Papier, nach Dy**) in der Ernst- und Lustfeuerwerkerei anwendbar. — Das zu Inhalationen gegen Asthma empfohlene Salpeterpapier giebt beim Verbrennen nach Vohl***) Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Cyan, Stickstoff, Wasser, kohlensaures und salpetrigsaures Kali, wovon dem kohlensauren Kali und Ammoniak, vielleicht auch dem Cyankalium günstige Einwirkungen zuzuschreiben sind.

*) Dingler's Journ. 149, 190.
**) Dingler's Journ. 162, 214.
***) Archiv f. d. Offiz. d. preuß. Artill.- u. Ingen.-Corps, Bd. II, S. 22.
†) Werther, Die unorgan. Chem. 1852, 2. Abth. S. 23.
††) Dingler's Journ. 152, 30.

Salpetrigsaures Kali, $KO . NO_3$ oder KNO_4. Eigenschaften. Dieses in mikroskopischen farblosen prismatischen Krystallen krystallisirende Salz ($KO . NO_3 + HO$) ist im Wasser leicht löslich, leichter löslich als salpetersaures Kali, wenig löslich in Alkohol, leicht zerfließlich.

Darstellung. Nach Strohmeyer†) schmilzt man 1 Th. Salpeter in einem eisernen Tiegel und fügt unter Umrühren mit einem eisernen Spatel 2 Th. Blei hinzu, welches sich schon bei dunkler Rothgluth in gelbes Bleioxyd verwandelt: $KO . NO_5 + 2 Pb = 2 PbO + KO . NO_3$. Zur völligen Oxydation der von demselben eingeschlossenen Bleikörnchen steigert man die Temperatur, wobei eine nicht gefährliche Feuererscheinung einzutreten pflegt, laugt die erkaltete Masse mit Wasser aus, scheidet aus der Lauge geringe Mengen von Blei durch Kohlensäure, dann durch wenig Schwefelammonium ab, verdampft zur Trockne und schmilzt die trockne Masse zur Zerstörung eines etwaigen Gehalts an unterschwefligsaurem Kali. Persoz††) wendet statt Bleies feinzertheiltes Kupfer an und scheidet aus der Lösung einen Rückhalt an salpetersaurem Kali durch Krystallisation ab, indem dieses Salz früher krystallisirt als salpetersaures Kali. Nach Fresenius erhitzt man in einem geräumigen Kolben 2 Th. Stärke in Klümpchen oder Stängelchen mit 8 Th. roher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 8 Th. Wasser, leitet die entwickelten salpetrigsauren Dämpfe erst durch eine größere leere Flasche, dann in einen Kolben mit 5 Th. Kalilauge von 1,2 spec. Gew., aus welcher sich nach eingetretener Sättigung gewöhnlich etwas Kieselsäure und Thonerde ausscheiden. Die filtrirte Lösung wird zur Trockne gedampft, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und vor dem jedesmaligen Gebrauche 1 Th. in 2 Th. Wasser gelöst. Ver-

*) Deutsche Industriezeitg. 1866, S. 18.
**) Dingler's Journ. 175, 451.
***) Dingler's Journ. 77, 295.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, 230.
††) Dingler's Journ. 173, 75.

dünnte Schwefelsäure muß aus dem salpetrigsauren Kali Stickoxydgas in reichlicher Menge entwickeln. Das Erhitzen von Stärke und Salpetersäure muß vorsichtig geschehen, um eine zu heftige Einwirkung zu verhüten.

Prüfung. Das Salz des Handels enthält gewöhnlich kohlensaures und salpetersaures Kali. Ersteres bestimmt man nach Tichborne mit Normalschwefelsäure und den Gehalt an salpetrigsaurem Kali mittelst Chromsäure, welche davon zu Chromoxyd reducirt wird. Das Nähere über dieses Verfahren, sowie über eine indirecte Methode zur Bestimmung salpetersauren Salzes neben salpetrigsaurem findet sich in Fresenius' Zeitschrift Bd. 4, S. 444 angegeben.

Anwendung. Die Salzlösung dient in der analytischen Chemie bei Gegenwart von freier Säure zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen, hauptsächlich aber zur Trennung von Kobalt und Nickel, und nach Fischer zur Abscheidung des ersteren als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($Co_2O_3 . 3 KO . 5 NO_3 . 2HO$) in stark essigsaurer Lösung als schön gelber krystallinischer Niederschlag nach der folgender Formel: $2 (CoO . SO_3) + 6 KO . NO_3) + C_4H_3O_3 = KO . C_4H_3O_3 + 2 (KO . SO_3) + (Co_2O_3 . 3 KO . 5 NO_3) + NO_2$*). St. Evre hat die Anwendbarkeit des gelben Körpers wegen seiner Beständigkeit in der Malerei empfohlen. Das zur Kobaltfällung angewendete Salz muß vorher mit Essigsäure neutralisirt und daraus ausgeschiedene Thon- und Kieselerde abfiltrirt werden.

Chlorsaures Kali, $KO . Cl O_5$ oder $KCl . O_6$ mit 38,44 Kali und 61,56 Chlorsäure.

Eigenschaften. Krystallisirt in wasserhellen, glasglänzenden Tafeln oder Blättchen im monoklinometrischen System, ist luftbeständig, schmeckt kühlend salzig; reagirt weder sauer noch alkalisch. 1 Th. Salz löst sich bei 0° in 30 Th. Wasser, bei 15° in 16,7 Th., bei 35° in 8,33 Th., bei 49° in 5,26 Th., bei 104° in 1,67 Th. Wasser. Eine bei 0° gesättigte Lösung enthält 3,22, bei 13,3° 5,30 und bei 104,78° 37,59 Proc. Salz; die gesättigte Lösung siedet bei 105°; 100 Th. Alkohol von 77,1 Proc. lösen bei 16° 0,833 Th. Salz; löslich in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium, auch löslicher in kochsalzhaltigem Wasser als in reinem Wasser. Es schmilzt bei gelinder Wärme, bei stärkerer Hitze wird es zersetzt, indem ein Theil seines Sauerstoffs entweicht und sich überchlorsaures Kali, $KO . ClO_7$, bildet; erhitzt man dieses noch stärker, so giebt es allen Sauerstoff ab und es bleibt Chlorkalium zurück. Diese Zersetzung wird außerordentlich erleichtert, wenn man das gepulverte Salz mit ungefähr seinem gleichen Gewicht Braunstein, Kupferoxyd oder Eisenoxyd mischt; die Sauerstoffentwicklung beginnt dann bei sehr niedriger Temperatur und geht gleichmäßig bis zuletzt vor sich, wobei man nur darauf zu achten hat, daß die Hitze nie zu stark werde, weil die Gasentwicklung sonst so heftig werden würde, daß die Apparate zertrümmert werden könnten. Nach Wiederhold*) beginnt, wenn man das chlorsaure Kali zu gleichen Theilen mit den Körpern mengt, bei nachstehenden Temperaturen die Sauerstoffentwicklung: Gefälltes Mangansuperoxyd bei 200 bis 205, Kupferoxyd bei 230 bis 235, Braunstein und Platinschwarz bei 260 bis 270 und Bleisuperoxyd bei 280 bis 285° C.; $1/_{1000}$ Eisenoxyd befördert schon die Zersetzung, $1/_{200}$ macht sie stürmisch. Das Gemisch von chlorsaurem Kali mit Braunstein ist das gewöhnlichste Material zur Entwicklung des Sauerstoffs in den Laboratorien. Man bringt es zu dem Zwecke in eine kleine Retorte, über deren Hals man ein entsprechend weites Kautschukrohr schiebt, wodurch das Gas unmittelbar in den Gashalter geleitet wird. Die Hitze, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, ist so niedrig, daß man durchaus kein Springen der Retorte zu befürchten braucht. Durch die Zumischung des Braunsteins wird die Bildung von überchlorsaurem Kali ganz vermieden; der Braunstein giebt selbst keinen Sauerstoff ab, sondern wirkt nur durch den Contact. Nach Wiederhold soll die beregte Wirkung von einem bedeutenden Wärmeabsorptionsvermögen jener Körper, nach Schönbein von der Ueberführung des activen Sauerstoffs des Salzes in weniger fest gebundenen inactiven durch die genannten Substanzen herrühren.

*) Ueber die Zusammensetzung des Kobaltsalzes: Fischer in Erdmann's Journ. Bd. 46, S. 320; St. Evre das. Bd. 54, S. 84; Strohmeyer im Polyt. Centralbl. 1856, S. 254; Erdmann in Fresenius' Zeitschr. 3, 161.

Das chlorsaure Kali giebt seinen Sauerstoff an alle oxydirbaren Körper mit Leichtigkeit ab. Mit Schwefel oder Phosphor gemischt, explodirt es beim Reiben oder Schlagen. Mischt man das Pulver des Salzes mit Zucker und fügt einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, so entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme.

Darstellung. Diese kann geschehen

a) durch Einleiten von Chlorgas in Lösungen von Aetzkali oder kohlensaurem Kali. Es geben $6 KO + 6 Cl = 5 KCl + KO . ClO_5$. Leitet man in eine kalte verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali Chlorgas, so bildet dasselbe mit einem Theil des Kalisalzes Chlorkalium und unterchlorige Säure, welche, da sie das kohlensaure Kali nicht zersetzen kann, frei bleibt, während die durch Bildung von Chlorkalium frei gewordene Kohlensäure doppelt kohlensaures Kali bildet, denn $2 (KO . CO_2) + 2 Cl + HO = KCl + ClO + (KO . HO) . 2 CO_2$. Bei fernerem Einleiten von Chlorgas zersetzt das Chlor auch das doppelt kohlensaure Kali und es entstehen unter Entweichen aller Kohlensäure Chlorkalium und unterchlorige Säure: $(KO . HO) . 2 CO_2 + Cl = KCl + ClO + 2 CO_2 + HO$. Gleichzeitig erzeugt sich aber auch chlorsaures Kali ($6 KO + 6 Cl = 5 KCl + KO . ClO_5$).

Wendet man concentrirtes warmes kohlensaures Kali an, so bildet sich gleich chlorsaures Kali nach der zuletzt angegebenen Formel. Da das gleichzeitig entstandene Chlorkalium weniger Werth hat, so sucht man seine Bildung ganz zu vermeiden, wenn man eine entsprechende Menge Kalk anwendet ($KO + 5 CaO + 6 Cl = KO . ClO_5 + 5 CaCl$).

b) Durch Einleiten von Chlorgas in ein Gemenge von Aetzkalkbrei und Chlorkalium.

*) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 171.

Die ganze Menge des Kalis oder des kohlensauren Kalis läßt sich nach Liebig durch das weit billigere Chlorkalium ersetzen, wenn man chlorsauren Kalk darstellt und diesen mit Chlorkalium zersetzt, wobei chlorsaures Kali wegen seiner geringen Löslichkeit auskrystallisirt: $6\,CaO + 6\,Cl = CaO\,.\,ClO_5 + 5\,CaCl$; $CaO\,.\,ClO_5 + KCl = KO\,.\,ClO_5 + CaCl$.

Bei der Bereitung im Großen entwickelt man das Chlorgas aus Braunstein und Salzsäure in dem Bd. I. S. 1359 beschriebenen Apparat und leitet dieses in einen mit gewalztem Blei ausgekleideten Kasten, in welchem 3 Th. Kalk, vorher mit Wasser zu einem dünnen Brei gelöscht, und 1 Th. Chlorkalium enthalten sind. Dieser Kasten ist oben verschlossen, im Deckel sind drei Oeffnungen angebracht; durch die eine geht ein Dampfrohr bis auf den Boden, um die Flüssigkeit vor dem Einleiten des Chlorgases bis auf ungefähr 50° zu erwärmen, in der zweiten Oeffnung ist ein Bleirohr befestigt, welches das nicht condensirte Gas in einen zweiten ähnlichen Kasten leitet, die dritte Oeffnung ist zum Füllen und Entleeren des Apparats bestimmt, — sie wird während der Operation durch einen mit Flantschen und Schrauben befestigten Deckel verschlossen. Beim Einleiten des Chlors erwärmt sich die Mischung bis beinahe zum Sieden, wobei das Gas sofort absorbirt wird. Gegen Ende der Operation entweicht ein Theil des Chlors, dieses wird aber in dem zweiten Kasten sofort verdichtet. Hieran erkennt man die Beendigung des Processes, welche außerdem auch dadurch angezeigt wird, daß die Flüssigkeit sich sehr schwach roth färbt, durch Bildung einer Spur von übermangansaurem Salz, dessen Mangangehalt entweder aus dem angewendeten Kalk stammt oder mechanisch mit dem Chlorgase aus dem Entwicklungsapparat mit übergerissen wird. Die mit Chlor gesättigte Lauge wird mittelst eines Hebers abgezogen und der Inhalt des zweiten Kastens sofort in den ersten gebracht. Die Lösung wird in einer Bleipfanne bis zum Krystallisationspunkt verdampft, heiß filtrirt und liefert dann beim Erkalten ein fast chemisch reines Salz, welches von der Mutterlauge getrennt, auf einem thönernen Trichter mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Verdampfen eine zweite Krystallisation, die aber nicht mehr hinreichend rein ist, um in den Handel gebracht zu werden. Das unreine Salz wird für sich gesammelt und durch Umkrystallisation gereinigt.

Anwendung. Dieselbe basirt auf der Eigenschaft des chlorsauren Kalis, seinen Sauerstoff leicht abzugeben. Man verwendet dasselbe zur Fabrikation von Zündhölzern (s. Zündrequisite), in der Feuerwerkerei zur Bereitung von gefärbten Feuerwerksätzen (siehe Zündrequisite); in chem. schen Laboratorien zur Bereitung von Sauerstoffgas, als kräftiges Zersetzungsmittel für Schwefelmetalle in Verbindung mit Salzsäure ($KO\,.\,ClO_5 + 2\,ClH = KO\,.\,ClO_3 + 2\,Cl + 2\,HO$) und als Oxydationsmittel (Darstellung von Chamäleon, Verarbeitung der Platinerze, gerichtlichchemische Untersuchungen, Fuchs'sche Eisenprobe 2c.). Oxydation der Schwefelmetalle durch Schmelzen [chlo]rsaurem Kali und Soda ist weniger zu empfehlen, indem bei einem Ueberschuß des ersteren Salzes leicht Explosionen entstehen können (z. B. bei Fahlerz, Schwefelantimon) oder die Zersetzung nur unvollständig eintritt (z. B. bei Kupfer- und Schwefelkies), auch die Gefäße beim Schmelzen angegriffen werden. — Bei Darstellung entzündlicher Gemische muß es als strengste Regel gelten, das chlorsaure Kali nie mit brennbaren Körpern, wie Schwefel, Kohle, Schwefelantimon 2c. in einer Reibschale trocken zu verreiben. Das Salz muß für sich mit Weingeist angefeuchtet zerrieben und nach dem Trockenwerden mit den brennbaren Körpern auf einem Bogen Papier oder auf einer reinen Tischplatte mit Hülfe eines Federbartes oder der Hände gemengt werden. — Auch in der Medicin wird das Salz angewendet.

Unterchlorigsaures Kali, Javelle'sche Lauge, Eau de Javelle, $KO\,.\,ClO$ oder $KClO_2$.

Eigenschaften. Das Salz ist nicht in fester Gestalt bekannt, weil es beim Eindampfen zerfällt, z. B. $3\,(KO\,.\,ClO) = KO\,.\,ClO_5 + 2\,KCl$. Da sich aber nebenbei auch Sauerstoff entwickelt, so verwandelt sich wahrscheinlich ein Theil des Salzes direct in Chlorkalium und Sauerstoff. Die vollkommen neutrale Flüssigkeit wirkt nicht bleichend, an der Luft aber treibt die Kohlensäure allmälig unterchlorige Säure aus, welche bleichend wirkt, indem sie sich durch Wasser, Luft und Wärme in Chlorgas und Chlorsäure umsetzt ($5\,ClO = ClO_5 + 4\,Cl$). Verdünnte Sauerstoffsäuren, wie Schwefel- und Salpetersäure scheiden die unterchlorige Säure sofort aus dem Kalisalz und Salzsäure im Ueberschuß macht daraus direct Chlor frei ($KO\,.\,ClO + 2\,ClH = KCl + 2\,HO + 2\,Cl$). Die unten näher zu erwähnende Javelle'sche Lauge enthält schon freie unterchlorige Säure, bedarf also keines Zusatzes einer stärkeren Säure zu deren Freimachung.

Darstellung. Dieselbe kann geschehen

a) durch Zusammenbringen eines kalten wäßrigen Auszuges von Chlorkalk (unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium, Bd. I. S. 1353) mit kohlensaurem Kali, wodurch neben unlöslichem kohlensauren Kalk eine Lösung von unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium entsteht, welche zur Ausscheidung der unterchlorigen Säure eines Säurezusatzes bedarf.

b) Durch Einleiten von Chlorgas in eine kalte Lösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 6 bis 10 Th. Wasser, wobei nach S. 566 eine Flüssigkeit (Javelle'sche Lauge, Chlorkalilösung, Bleichkalilauge) erhalten wird, welche wegen ihres Gehalts an freier unterchloriger Säure direct zum Bleichen (Bd. I. S. 1022) verwendet werden kann.

Ueberchlorsaures Kali, $KO\,.\,ClO_7$ oder $KClO_8$ mit 34 Kali und 66 Ueberchlorsäure.

Eigenschaften. Krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen, hat schwach kühlenden Geschmack, ist sehr schwer löslich und wird deshalb durch freie Ueberchlorsäure aus allen Kalisalzen gefällt. 1 Th. Salz löst sich in 88 Th. Wasser von 10° C. und in etwa 6 Th. siedendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. Ist

eine stärkere Säure und enthält den Sauerstoff fester gebunden als die Chlorsäure im chlorsauren Kali, entläßt letzteren erst bei etwa 400° C. unter Bildung von Chlorkalium. Salzsäure ist ohne Wirkung darauf, dagegen scheidet Schwefelsäure bei etwa 140° C. Ueberchlorsäure ab, welche als Hydrat überdestillirt werden kann.

Darstellung. [Man erhitzt chlorsaures Kali so weit, bis die anfangs dünnflüssige leicht schmelzige Masse zähflüssig wird und die Sauerstoffgasentwicklung sich sehr zu mindern anfängt. Das Salz enthält alsdann ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali ($2(KO . ClO_5) = KO . ClO_7 + KCl + 4 O$). Laugt man die Schmelze mit kaltem Wasser aus, so löst sich Chlorkalium und überchlorsaures Kali (etwa 45 Proc.) bleibt zurück; in siedendem Wasser löst sich letzteres zumeist und läßt sich durch Abkühlen der Lauge abscheiden. Durch Umkrystallisiren läßt sich das Salz reinigen.

Anwendung. Man verwendet dasselbe wohl in der Feuerwerkerei, wobei es weniger gefährlich zu handhaben ist, als chlorsaures Kali, aber doch im Gemenge mit brennbaren Stoffen keine starken Schläge oder Stöße verträgt.

Chromsaures Kali. Man verwendet in der Technik zweierlei chromsaure Kalisalze, das neutrale gelbe $KO . CrO_3$ oder $KCrO_4$ mit 48,3 Kali und 51,7 Chromsäure und das zweifach oder rothe chromsaure Kali, $KO . 2 CrO_3$ oder KCr_2O_7 mit 31,8 Kali und 68,2 Chromsäure. Man stellt für den Handel gewöhnlich das letztere Salz dar, weil dasselbe reicher an Chromsäure, durch Krystallisation reiner und billiger zu erhalten ist, als das neutrale. Als Material zur Bereitung der chromsauren Salze und daraus aller übrigen Chromverbindungen benutzt man den hauptsächlich in Schlesien (Grochau, Silberberg), Mähren (Grubschütz), Steiermark (Krautbad), ferner in Frankreich, Schottland, Norwegen, Sibirien, Nordamerika &c. vorkommenden Chromeisenstein von der Zusammensetzung $(FeO . CrO . MgO) . (Fe_2O_3 . Cr_2O_3 . Al_2O_3)$ mit 44 bis 64 Chromoxyd, 0 bis 20 Thonerde, 19 bis 38 Eisenoxydul, 0 bis 18 Magnesia. Derselbe findet sich in Octaedern krystallisirt, meist derb, in körnigen Massen und eingesprengt im Serpentin und anderen magnesiareichen Gebirgsarten; spec. Gew. 4,3 bis 4,5, Härte 5,5, eisen- oder pechschwarz, Strich braun, undurchsichtig, unvollkommener, oft fettartiger Metallglanz; vor dem Löthrohr unveränderlich, der nicht magnetische wird in der inneren Flamme magnetisch; löst sich in Glasflüssen schwierig zu Gläsern auf, welche in der Hitze die Farbe des Eisens, unter der Abkühlung im Reductionsfeuer, namentlich bei Zusatz von Zinn, die grüne des Chroms zeigen; beim Schmelzen mit Soda und Salpeter entsteht eine gelbe Masse. Unangreifbar von Säuren.

Zur Prüfung auf den Chromoxydgehalt des Chromeisensteins*) erhitzt man 0,5 Grm. desselben, zum unfühlbaren Pulver zerrieben, mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali etwa 15 Minuten in einem Platintiegel bei einer den Schmelzpunkt des Kalisalzes kaum übersteigenden Temperatur, steigert dieselbe dann unter Umrühren mit einem Platinspatel 15 bis 20 Minuten lang bis eben zum Rothglühen des Tiegelbodens, wobei schwefelsaure Dämpfe entweichen. Dann steigert man die Hitze noch weiter bis zum Austreiben des zweiten Aequivalents Schwefelsäure und zur theilweisen Zersetzung des Eisen- und Chromoxyds. Zu der so aufgeschlossenen Masse fügt man 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, setzt nach einer Stunde bei Erhaltung von gelinder Rothgluth 3 Grm. Salpeter nach und erhitzt noch 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen, um das Chrom in chromsaures Alkali überzuführen. Die Schmelze wird in Wasser aufgeweicht, filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, warm mit Salzsäure digerirt und ein hierbei bleibender Rückstand nochmals in vorhinniger Weise aufgeschlossen.

Das gelbgefärbte Filtrat, welches neben chromsaurem Kali zuweilen geringe Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Mangansäure enthält, wird zur Abscheidung dieser Beimengungen mit überschüssigem salpetersauren Ammoniak im Wasserbade zur Trockne gedampft, bis alles freigewordene Ammoniak ausgetrieben ist, Wasser hinzugefügt, filtrirt, das alkalische Hydrat mit wäßriger schwefliger Säure versetzt und vorsichtig zum Kochen erhitzt, um die Chromsäure in Oxyd überzuführen, aus der grüngewordenen Flüssigkeit durch Ammoniak Chromoxydhydrat abgeschieden und einige Minuten gekocht. Der wiederholt durch Decantiren mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und als Chromoxyd bestimmt.

*) Kerl's metallurg. Probirkunst 1866, S. 432; Terreil's Verfahren zur Nachweisung von Spuren von Chrom in Eisen und Eisenerzen in Fresenius' Zeitschr. Bd. 4, S. 440.

Zweifach chromsaures Kali. Eigenschaften. Krystallisirt bei schön gelbrother Farbe meist in tafelförmigen triklinen Krystallen, ziemlich flächenreich, wasserfrei, in der Rothglühhitze schmelzbar und beim Abkühlen eine krystallinische Masse gebend, welche bei weiterer Abkühlung zu Pulver zerfällt; zerlegt sich in sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff. Wegen der oxydirenden Wirkung der Chromsäure auf organische Stoffe wirkt die bitterlich herb schmeckende Lösung als ätzendes Gift und veranlaßt namentlich bei den dasselbe darstellenden Arbeitern Geschwüre. Das Salz löst sich nach Kremers in

20,14	Th.	Wasser	von	0° C.
11,81	„	„	„	10
7,65	„	„	„	20
3,43	„	„	„	40
1,98	„	„	„	60
1,37	„	„	„	80
0,98	„	„	„	100

Siedpunkt der gesättigten Lösung bei 104° C., nach Alluard bei 103,4° C. Die bei 15° C. gesättigte Lösung hat 1,0618 spec. Gew. Unlöslich in Alkohol.

Darstellung. Vor dem Jahre 1820, wo das Chromsalz nur zur Darstellung von chromsaurem Bleioxyd Anwendung fand, stellte man dasselbe durch Calciniren von Chromeisenstein mit ¼ Salpeter in

Tiegeln dar, später bei ausgedehnterer Anwendung des Salzes durch anhaltendes Glühen des möglichst rein geschiedenen, feinpulverisirten und geschlämmten Chromeisensteins mit Potasche in einem Flammofen, wobei sich unter Luftzutritt chromsaures Kali und Eisenoxyd bildete. Die Masse wurde ausgelaugt, die chromsaures und kohlensaures Kali enthaltende Lauge mit Holzessig, Salpetersäure, Schwefelsäure ꝛc. angesäuert und saures chromsaures Kali daraus anschießen gelassen, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Bei dem Ansäuern zieht man der Schwefelsäure und Salzsäure Salpetersäure vor, weil erstere schwefel- und salzsaures Kali geben, welche beim Proceß selbst nicht wieder verwendet werden können, auch das Sulfat das Chromsalz verunreinigen kann. Wendet man Salpetersäure an, so bildet sich als Nebenproduct chromhaltiger Salpeter, den man zum Aufschließen des Chromeisensteins benutzen kann. Man kann auch ohne die alkalische Lösung anzusäuern, krystallisiren lassen, erhält alsdann aber gelbes neutrales chromsaures Kali, welches mehr oder weniger von dem isomorphen schwefelsauren Kali der Potasche enthält. Bei diesem Verfahren wird die Heerdsohle vom Alkali stark angegriffen, kieselsaures Kali gebildet, welches der Krystallisation des neutralen Salzes hinderlich ist und beim Ansäuern Kieselsäure ausscheidet; auch setzt sich aus der teigig werdenden Schmelze der Chromeisenstein leicht zu Boden, der Luftzutritt wird gehemmt und bei der hohen Temperatur findet ein Verlust an Alkali durch Verflüchtigung Statt.

Strohmeyer modificirte zu Röras in Norwegen den Proceß dahin, daß Chromeisensteinschliech von der Aufbereitung mit Potasche gemengt 6 Stunden im Flammofen bis zur Schmelzhitze geröstet, die geschmolzene Masse in eisernen Pfannen ausgelaugt und die geklärte Lauge bis zu einem gewissen Grade concentrirt wurde, wobei man, zur Umwandlung des freien kohlensauren Kalis in Sulfat Schwefelsäure zusetzt. Beim ferneren Concentriren setzt sich schwefelsaures Chromoxydkali (Chromalaun, $KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24aq.$) zu Boden, während doppelt kohlensaures Kali in Lösung bleibt. Diese läßt man in bleiernen Bottichen auskrystallisiren, trocknet den Chromalaun auf dem Flammofen und glüht denselben mit Kohle und Kalk stark, wobei sich schwer löslicher Gips und lösliches chromsaures und kohlensaures Kali bilden, welches letztere weiter benutzt wird.

Der von Strohmeyer empfohlene directe Zusatz von Kalk zur alkalihaltigen Schmelze gestattet nicht nur eine Ersparung an Alkali, sondern erleichtert die Oxydation wesentlich, indem die Masse weniger dünnflüssig wird und leichter umgerührt werden kann. Die Verflüchtigung von Alkali wird durch den Kalkzusatz nicht vermindert. Jacquelin*) zerlegt den Chromeisenstein mit Kalk allein und verwandelt den gebildeten doppelt chromsauren Kalk mittelst kohlensauren Kalis in doppelt chromsaures Kali. Nach Demselben werden 100 Th. geschlämmter Chromeisenstein mit 90 Th. Kalkstein oder 50 Th. gebranntem Kalk in 2 Zoll hoher [illegible] 9 bis 10 Stunden im Flammofen mit gußeiserner Schale statt Boden unter öfterem Umrühren bei Rothglühhitze behandelt; hat sich dann gelblich grüner basisch chromsaurer Kalk gebildet, so rührt man das gemahlene Glühproduct mit warmem Wasser an und fügt unter Umrühren Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, wo sich dann doppelt chromsaurer Kalk gebildet hat. Mittelst geschlämmter Kreide fällt man nach und nach das gleichzeitig vorhandene Eisenoxyd aus, ohne daß sich der neutrale Zustand der Flüssigkeit ändert. Die von Gips und Eisenoxydhydrat geklärte Flüssigkeit enthält im Wesentlichen neben etwas Gips doppelt chromsauren Kalk, der entweder ohne Weiteres, z. B. zur Darstellung von Chromgelb verwendet werden kann, oder mittelst kohlensauren Kalis in zweifach chromsaures Kali umgewandelt wird.

*) [illegible]ler's Journ. 106, 405; 131, 136.

Um den Proceß bei minderer Temperatur durchzuführen, dabei den Ofen zu schonen und bei Anwendung von Alkali dessen Verflüchtigung zu vermindern, empfiehlt Ward*) einen Zusatz von feingepulvertem Flußspath zum Alkali oder zum Kalk, welcher als Flußmittel wirkt und die Reaction beschleunigt.

Zur Nutzbarmachung des Eisens im Chromeisenstein und um ihn leichter aufschließbar zu machen, glüht Booth den feingepulverten Chromeisenstein mit $^1/_5$ Kohlenpulver in einem Flammofen, zieht das reducirte Eisen mit verdünnter Schwefelsäure aus, versiedet die Lösung auf Eisenvitriol und behandelt den Rückstand zur Gewinnung des chromsauren Kalis in oben angegebener Weise. Tilghmann**) und Swindell***) wenden zur Zerlegung des Chromeisensteins Chlorkalium an, ersterer auch neben Kalk Feldspath. Durch Umkrystallisiren von dem Salz des Handels (1 Salz in 10 Wasser) erhält man ein für analytisch-chemische Zwecke hinreichend reines Product.

Anwendung. Das doppelt chromsaure Kali findet eine sehr mannigfache Anwendung, als: zur Darstellung von Farben in der Färberei, Malerei oder Porzellanmalerei. Gelbe Farben sind: Chromgelb†) (Bd. I. S. 1001, 1003; Bd. II. S. 762), Chromroth††) (Bd. I. S. 1002, 1006; Bd. II. S. 763); Steinbühler Gelb†††) (Chromsäure, Kalk, Kali) und gelber Zinnober*†) (chromsaurer Baryt). Grüne Farben: Chromgrün oder grüner Zinnober**†) (Bd. II. S. 760); Pannetiers Grün***†) (Chromoxydhydrat); Guignet's Grün†*) (Bd. II. S. 760); Arnaudon's Grün††*) (Bd. II. S. 760); Mitt-

*) Dingler's Journ. 177, 239.
**) Dingler's Journ. 106, 195, 201.
***) Dingler's Journ. 122, 293.
†) Nabich in Dingler's Journ. 140, 122; Fanzoy in Dingler's Journ. 169, 156; Dullo im Polyt. Centralbl. 1865, S. 683.
††) Pappenheim in Dingler's Journ. 154, 76.
†††) Wagner's Jahresber. 1856, S. 117; 1859, S. 269.
*†) Das. 1856, S. 151; 1858, S. 478; 1859, S. 266; 1860, S. 283, 513; 1863, S. 374.
**†) Das. 1859, S. 266.
***†) Das. 1863, S. 3 4; 1865, S. 380.
†*) Das. 1863, S. 375.
††*) Das. 1863, S. 374.

ler's Grün*); Schnitzer's Grün**) (Bd. II. S. 761); Plessy's Grün***) (Bd. II. S. 761); Grüne Smalte†). Rothe, braune und schwarze Farben: nelkenbraunes Pinkcolour††), rothes Chromchlorid†††), braunes Chromoxyd-Manganoxydul*†) (Bd. II. S. 762), schwarzes Chromoxyd-Kupferoxyd**†) (Bd. II. S. 761). Fernere Anwendungen: zu Chromalaun***†) (statt chromsauren Kalis, als Mordant in der Färberei, mit Kochsalz gemischt zur Erzeugung von chromgaarem Leder, durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, als essigsaures Chromoxyd zum Wasserdichtmachen von Wollzeugen); chromsaures Kali-Ammoniak†*), chromsaures Quecksilberoxydul. Die oxydirenden Eigenschaften des doppeltchromsauren Kalis werden benutzt in der Färberei zur Darstellung von Farben, welche zu ihrer Entwicklung einer Oxydation bedürfen (Blauholz, Rothholz, Catechu, Tannin, Anilin, Toluidin, Carbolsäure, Naphthylamin ꝛc.), zum Bleichen von Palmöl (Bd. II. S. 1055) und ähnlichen Fetten, zur Reinigung des Holzessigs; in chemischen Laboratorien hauptsächlich als Reagens auf Bleisalze und als Oxydationsmittel (Roheisenanalyse mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure (Bd. II. S. 478) u. dgl. m.

Da von dem Chromalaun in den früheren Bänden soeben nur Erwähnung geschehen, so soll hier Folgendes darüber kurz nachgetragen werden:

Der Chromalaun, $KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24$ aq. mit 9,43 Kali, 15,32 Chromoxyd, 32,02 Schwefelsäure und 43,23 Wasser, wird am einfachsten erhalten, wenn man 1 Th. saures chromsaures Kali in 5 bis 6 Th. Wasser löst, 2 Th. englische Schwefelsäure zumischt, zur Reduction der ausgeschiedenen Chromsäure zu Chromoxyd schweflige Säure im Ueberschuß in die Lösung leitet, 12 Stunden in einem verschlossenen Gefäße stehen läßt, nochmals schweflige Säure einleitet, wenn der Geruch danach verschwunden sein sollte, wieder stehen läßt und endlich unter Zusatz von Salpetersäure zur Krystallisation abdampft.

Das Chromoxyd kommt in verschiedenen Modificationen vor, von denen eine mit den Säuren blaue oder violette, eine andere grüne Salze bildet. Erstere gehen in letztere durch bloßes Erhitzen der Auflösung über 60° C. über, können aber in erstere durch Zusatz von Salpetersäure zurückgeführt werden. Da sich nur das violette, nicht das grüne schwefelsaure Chromoxyd mit schwefelsaurem Kali zu Chromalaun verbindet, so bedarf es des obigen Zusatzes von Salpetersäure bei seiner Darstellung.

Derselbe bildet tief purpurfarbene, wenn in größeren Krystallen, fast schwarze Octaeder; kleinere sind rubinroth. Die Lösung bis 75° C. erhitzt, wird grün und giebt keine Alaunkrystalle mehr beim Verdunsten, wohl aber bei längerem Stehen. Löslich in 5 bis 6 Th. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, durch welchen derselbe aus wäßriger Lösung ausgeschieden wird.

Der Chromalaun wird, außer obigen Anwendungen, in der Kattundruckerei zur Herstellung eines Perlgraues benutzt, wozu man ihn nach Ruffer nicht erst in Krystallen darzustellen braucht, sondern 4 Pfd. Zuckersyrup, 4 Pfd. Gummiwasser (3 Gummi und 2½ Th. Wasser) und 4 Pfd. doppelt chromsaures Kali, in 12 Pfd. kochendem Wasser gelöst, mischt und 5 Pfd. verdünnte Schwefelsäure (1 Th. englische Schwefelsäure und 1½ Th. Wasser) hinzufügt. Nach dem Bedrucken damit werden die Zeuge durch Kalkmilch gezogen.

Die gelben Chromfarben werden von anderen gelben Farben nach Bolley wie folgt unterschieden: (Unterscheidung grüner Farben siehe bei Rinmann's Grün).

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farben.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetzkalilauge.	Verhalten beim Einäschern v. d. Löthrohr.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1) Chromgelb und Chromorange (Pariser, Leipziger, Zwickauer, Gothaer, Hamburger, Kölner, Kaiser-, Citronen- und Neugelb). Chromsaures Bleioxyd, meist mit Zusatz weißer Körper.	Grüne Lösung mit weißem Bodensatz, beim Verdünnen verschwindend, wenn nicht weiße Zusatzkörper vorhanden.	Orange beim Kochen mit gelber Farbe löslich, oft mit weißem Rückstand.	Rothbraun, schmelzbar; auf Kohle mit Soda Bleikörner.	Giftig.
2) Kasseler Gelb (Mineral-, Montpellier-, Pariser, Veroneser, Chemisch-, Tourner's Gelb). Bleioxydchlorblei.	Kalt unveränderlich, beim Erhitzen weiß.	Wird beim Erhitzen heller unter Bildung einer weingelben Flüssigkeit.	Weißer Rauch, gelber Beschlag, Bleikörner.	Giftig.
3) Neapelgelb (Neapolitanische Erde). Antimonsaures Bleioxyd.	Beim Erhitzen erst orange, dann weiß.	Röthlich gelb.	Weißer Rauch, spröde Körner auf Kohle.	Giftig.
4) Auripigment (Operment, Rauschgelb, Königs-, Persisch-, Chinesisch-, Spanisch-Gelb). Schwefelarsen.	Unverändert.	Löslich, durch Säuren wieder auszuscheiden.	Flüchtig, weißer Rauch, Geruch nach schwefliger Säure und Arsen.	Löslich in Ammoniak. Giftig.

*) Wagner's Jahresber. 1863, S. 375.
**) Das. 1862, S. 336, 337; 1863, S. 375.
***) Das. 1858, S. 241.
†) Das. 1860, S. 283.
††) Das. 1860, S. 282; 1861, S. 278; 1863, S. 375.
†††) Das. 1862, S. 337.
*†) Das. 1866, S. 336.
**†) Das. 1859, S. 535; 1863, S. 375.
***†) Das. 1864, S. 283.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farben.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetzkalilauge.	Verhalten beim Einäschern v. d. Löthrohr.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
5) Ocker (Terra di Sienna, gelbe Erde, gelbe Hausfarbe, Goldocker, Chamois, Schöngelb, Lemnische Erde). Thon mit Eisenoxydhydrat.	Gelbe Lösung, weißlicher Rückstand, betupft etwas heller werdend.	Bräunlich werdend.	Roth bis braun.	Salzsaure Lösung durch Blutlaugensalz blau gefärbt.
6) Schüttgelb. Abkochungen gelber Pflanzenfarbstoffe, mit Alaun versetzt und mit Schlämmkreide gefällt.	Gelbe Lösung unter Brausen.	Beim Erwärmen bräunlich.	Verkohlt, weiße Asche, Curcuma röthend.	Nicht giftig.
7) Gummigutt (Gutti, Cambogium).	Unverändert.	Malagafarbene Lösung.	Brennt und schmilzt.	Emulsionsartig löslich in Wasser, Weingeist u. Aether.
8) Ultramaringelb (Gelbin). Chromsaurer Baryt.	Löslich; weißer Niederschlag mit Schwefelsäure.	Unverändert.	Wenig veränd., in der Reductionsflamme grün werdend.	Schwach giftig.
9) Massicot. Bleioxyd.	Weißlich.	Im Kochen zum Theil löslich.	Bleikörner gebend.	Giftig.
10) Purree (Indischgelb, Jeaune indien).	Blaßgelb und aufbrausend.	Dunkelgelb, färbend.	Weiße magnesiahaltige Asche.	Nicht giftig.

Einfach chromsaures Kali. Eigenschaften. Krystallisirt rhombisch in citronengelben doppelt sechsseitigen Pyramiden, mit denselben Flächen wie schwefelsaures Kali, ist luftbeständig und in kleinen Mengen Wasser sehr intensiv färbend (1 Th. Salz färbt noch 40000 Th. Wasser deutlich), hat einen metallisch bitteren Geschmack, schmilzt in hoher Temperatur unverändert und die Schmelze erstarrt unter der Abkühlung krystallinisch. Beim Erhitzen mit Schwefel, Kohle, Salmiak und anderen oxydirbaren Körpern wird das Salz beim Erhitzen unter Ausscheidung von Chromoxyd zersetzt. Dampft man eine wäßrige Lösung zum Krystallisiren ein, so scheidet sich doppelt chromsaures Kali ab aus der stark alkalisch gewordenen Mutterlauge, dann das neutrale Salz. In der wäßrigen Lösung verwandeln Schwefelkalium, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure die Chromsäure in Oxyd und es entsteht eine grüngefärbte Flüssigkeit. Das Salz ist löslich in 2,07 Th. Wasser von 15,5°, in 1,75 Th. von 17,5° und in 1,67 Th. von 100° C. Die bei 19,5° gesättigte Lösung enthält 38,4 Proc. Salz und hat 1,3787 spec. Gew. Siedpunkt der gesättigten Lösung bei 104,2°. Unlöslich in Alkohol. Durch Zusatz von Säuren wird die gelbe Lösung roth und es krystallisirt aus derselben saures Salz aus.

Darstellung. Das Salz kann man durch Krystallisirenlassen der nach der Zersetzung des Chromeisensteins in vorhinniger Weise erhaltenen alkalischen Lösung darstellen; es pflegt dann aber von der Potasche herrührendes schwefelsaures Kali als isomorphen Bestandtheil zu enthalten. Reiner erfolgt dasselbe, wenn man zu einer kochenden Lösung des sauren Salzes so lange reine Potasche hinzufügt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, wo dann beim Abdampfen und Abkühlen das neutrale Salz auskrystallisirt. Zuweilen stellt man wohlfeileres chromsaures Kalinatron durch Neutralisiren des sauren Salzes, durch Soda oder Aetznatron dar. Chlorfrei und als volumetrisches Reagens gut zu benutzen, erhält man das neutrale Salz nach Kletzinsky durch Schmelzen von 125 Th. reinem chlorfreien doppelt chromsauren Kali mit 100 Th. chlorfreiem Salpeter bei allmälig bis zum ruhigen Fluß gesteigerter Temperatur. Es erfolgen 170 Th. reines neutrales Salz ohne Spur von Salpetersäure.

Prüfung. Man prüft das Salz auf einen Gehalt an schwefelsaurem Kali durch Erwärmen der Lösung mit Salzsäure und Weingeist, wodurch die Chromsäure zu Oxyd reducirt wird. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringt Chlorbarium einen weißen Niederschlag in der Lösung hervor, nach dessen Stärke man beurtheilt, ob schwefelsaures Kali absichtlich als Verfälschungsmittel zugesetzt ist.

Anwendung. Dasselbe wird angewendet in der Färberei, zur Darstellung von Dinte*) (Bd. II. S. 23), in chemischen Laboratorien als Reagens, namentlich in der Maßanalyse (z. B. Bd. II. S. 461) u. dgl. m.

Uebermangansaures Kali, s. Mangan.

Essigsaures Kali, $KO . C_4 H_3 O_3$ oder $K C_4 H_3 O_4$ mit 47,96 Kali und 52,04 Essigsäure. Man erhält dasselbe durch Sättigung von Essigsäure mit reinem kohlensauren Kali und Verdampfen der Lösung zur Trockne, wobei man, da leicht ein Theil Säure verdampft, von Zeit zu Zeit etwas Essigsäure hinzufügt. Das Salz krystallisirt schwierig, bildet nach dem Verdampfen seidenartig glänzende Schüppchen, die sich eigenthümlich geschmeidig anfühlen. Leicht zerfließlich, in 1 Th. Wasser von 18° und in 3 Th. Alkohol von 15° löslich. Das Salz wird in der Medicin als schweißtreibendes Mittel angewendet.

Zweifach essigsaures Kali entsteht nach Thomson, wenn man 1 Aeq. essigsaures Kali mit 1 Aeq. Essigsäure mischt und die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdampft. Dasselbe bildet zerfließliche große durchsichtige Blätter mit 6 Aeq. Krystallwasser.

Oxalsaures Kali, s. Oxalsäure.

Weinsaures Kali, s. Weinsäure, auch Bd. II. S. 765.

Kieselsaures Kali, s. Glas Bd. II. S. 1408.

*) Wagner's Jahresber. 1855, S. 389; 1858, S. 484.

Bestimmung des Kalis*). Bei den wichtigeren der vorher beschriebenen Salze sind Untersuchungsmethoden dafür angegeben und ist beim Aetzkali und kohlensauren Kali von der volumetrischen Ermittlung des Kalis die Rede gewesen.

Im Uebrigen kann die quantitative Bestimmung des Kalis bei Abwesenheit anderer fixer Basen geschehen:

1) Als Chlorkalium, durch Eindampfen der salzsauren Lösung bis fast zur Trockne in einer Platinschale, Verdampfen des mit wenig Wasser in einen Platintiegel gebrachten Rückstandes im Wasserbade, längeres Erhitzen bei einer den Kochpunkt des Wassers etwas überschreitenden Temperatur, um ein demnächstiges Decrepitiren zu umgehen, und zuletzt Erhitzen des bedeckten Tiegels bis kaum zur dunkelsten Rothgluth, um eine Verflüchtigung des Chlorkaliums**) thunlichst zu vermeiden.

2) Als schwefelsaures Kali; Verfahren wie vorhin, nur thut man auf das geglühte und erkaltete Salz ein Stückchen kohlensaures Ammoniak und glüht wieder zur Entfernung etwa freier Schwefelsäure. Wegen minderer Flüchtigkeit des schwefelsauren Kalis lassen sich nach diesem Verfahren genauere Resultate erhalten, als nach dem vorigen. Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen macht in beiden Fällen ein Austreiben derselben durch Glühen erforderlich.

3) Als Chlorplatinkalium, $KCl . PtCl_2$ mit 19,3 Proc. Kali, wenn das Kali von anderen Basen zu trennen ist oder fixe Säuren (Borsäure, Phosphorsäure ꝛc.) vorhanden sind. Hat man Chlorkalium, so löst man nach Finkener 1 Grm. davon in 15 C.-C. Wasser, fügt Platinchloridlösung im Ueberschuß hinzu, darauf 75 C.-C. wasserfreien Alkohol und 15 C.-C. Aether, läßt unter einer Glasglocke 12 Stunden stehen, filtrirt den gelben Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit ätherhaltigem Alkohol aus, bis die Flüssigkeit vollständig farblos abläuft, und trocknet bei 100° C. Ammoniaksalze müssen vorher durch Glühen ausgetrieben sein. Brom- und Jodkalium verwandelt man zuvor durch Abdampfen ihrer Lösung mit Chlorwasser, welches wiederholt hinzugefügt werden muß, in Chlormetalle, desgleichen Cyankalium mittelst Salzsäure. Von schwefelsaurem, borsaurem, phosphorsaurem Kali löst man 1 Grm. in 30 C.-C. Salzsäure von 1,05 spec. Gew., fügt Platinchlorid, dann 150 C.-C. wasserfreien Alkohol und 25 C.-C. Aether hinzu, läßt einige Stunden stehen, filtrirt auf ein gewogenes Filter und wäscht in vorhinniger Weise mit einem Gemisch von Salzsäure, Alkohol und Aether in angegebenem Verhältniß aus.

Seltener bestimmt man das Kali als kohlensaures, salpetersaures, saures weinsaures und überchlorsaures oder als Kieselfluorkalium (Fresenius' Zeitschr. 3, 298; 4, 218).

Aus zusammengesetzten kalihaltigen Verbindungen scheidet man zunächst durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium die betreffenden Metalle ab; von den alkalischen Erden entfernt man Baryt-, Strontian- und theilweise Kalkerde durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol, schlägt in der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit den Rest Kalk durch oxalsaures Ammoniak nieder, fügt zu der durch Abdampfen auf ein kleines Volum gebrachten etwas ammonikalischen Lösung neutrales kohlensaures Ammoniak in großem Ueberschuß, läßt 24 Stunden stehen, filtrirt den aus kohlensaurer Ammoniak-Magnesia bestehenden Niederschlag ab, wäscht aus, glüht und erhält so reine Magnesia. Im Filtrat befinden sich die Alkalien, welche durch Abdampfen und schwaches Glühen im Rückstande erhalten werden, und zwar je nach der ursprünglich anwesenden Säure an Chlor oder Schwefelsäure gebunden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorammonium gehen die schwefelsauren Salze beim Glühen ganz oder theilweise in Chlormetalle über.

Eine andere gute Methode zur Trennung der Alkalien von der Magnesia besteht darin, die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit dem 3-fachen Quecksilberoxyd zu versetzen, damit einzutrocknen und zu erhitzen, wobei sich Chlormagnesium mit dem Quecksilberoxyd in Magnesia und flüchtiges Quecksilberchlorid umsetzt, so daß die alkalischen Chlormetalle gemengt mit Magnesia zurückbleiben. Erstere zieht man durch heißes Wasser aus. Ammoniaksalze müssen vor Zusatz des Quecksilberoxyds ausgetrieben werden. Zur Umwandlung schwefelsaurer Alkalisalze in Chlormetalle erhitzt man erstere mit Chlorammonium oder erzeugt durch Chlorbarium oder essigsaure Baryterde Chlormetalle und essigsaure Salze, fällt die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak und Ammoniak oder verwandelt die essigsauren Salze durch Glühen in kohlensaure.

Scheerer bestimmt das Gemenge von Magnesia und Alkalien als wasserfreie Sulfate, löst dieselben, theilt die Lösung, bestimmt in dem einen Theil die Magnesia durch phosphorsaures Natron, in dem anderen das Kali durch Chlorplatin, berechnet die gewogenen Verbindungen auf Sulfate und zieht sie von der Gesammtmenge der schwefelsauren Salze ab, wo sich dann das Natron aus der Differenz ergiebt. Kubel berechnet letzteres aus der Differenz, nachdem aus der gesammten schwefelsauren Flüssigkeit das Kali durch Chlorplatin gefällt, das Filtrat zur Abscheidung eines Kalirestes nochmals eingedampft, die Lösung durch Salmiak von überschüssigem Chlorplatin befreit und die Magnesia durch phosphorsaures Natron ausgefällt worden.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons auf directem Wege neben einander löst man 1 Grm. ihrer Chlorverbindungen in 15 C.-C. Wasser, fügt hinreichend Chlorplatin hinzu, damit sich auch Chlorplatinnatrium bildet und sich Chlornatrium nicht mit dem ausgeschiedenen Chlorplatinkalium mengt, fügt 75 C.-C. wasserfreien Alkohol und 15 C.-C. Aether hinzu, filtrirt nach 12 Stunden ab und verfährt weiter wie oben. Man kann nun aus dem gefundenen Kaligehalte denjenigen an Chlorkalium berechnen und aus der Differenz das Chlornatrium und somit den Natrongehalt finden. Unmittelbar läßt sich letzterer bestimmen, wenn man die

*) Rose-Finkener's Handb. d. analyt. Chem. 1865, II, 1; Rivot-Remelé, Handb. d. analyt. Mineralchemie, 1866, II, 1; Trennung des Kalis von Rubidium, Cäsium ꝛc. in Fresenius' Zeitschr. I, 60, 471; II, 68, 161; III, 362; IV, 97.

**) Mitscherlich, Flüchtigkeit alkalischer Salze in Fresenius' Zeitschr. I, 163.

vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte alkoholische Lösung im Wasserbad abdampft und die trockne Masse in der Porzellanschale mit etwas wäßriger Oxalsäure so weit erhitzt, daß sich Chlornatrium nicht verflüchtigt. Man fügt, da sich etwas kohlensaures Natron gebildet hat, Salzsäure und wenig Wasser hinzu, filtrirt das Kochsalz vom reducirten Platin ab, dampft das Filtrat ein, glüht gelinde und findet so das Chlornatrium.

Brom-, Jod- und Cyanverbindungen, sowie schwefelsaure, phosphorsaure und borsaure Salze werden wie vorhin angegeben behandelt, nur kann man bei letzteren nicht das Natron direct finden.

Man hat auch indirecte Methoden zur Bestimmung von Kali und Natron*), welche in dem Falle genauere Resultate geben können, als die Trennung mit Platinchlorid, wenn außer den beiden Chloralkalien keine fremden fixen Körper anwesend sind. Es genügt dabei, das gemeinschaftliche Gewicht der Chloralkalien und den Chlorgehalt zu kennen. Multiplicirt man dann das Gewicht des Chlorkaliums und des Chlornatriums mit der in 1 Th. Chlorkalium enthaltenen Menge Chlor (0,4752 Th.), zieht dieses von dem gefundenen Chlorgehalt ab und dividirt diese Zahl durch die Differenz des in 1 Th. Chlornatrium und 1 Th. Chlorkalium enthaltenen Chlors (0,1316 Th.), so giebt das Product den Gehalt an Chlornatrium. Nennt man daher das Gewicht des Chlorkaliums und des Chlornatriums X, das Gewicht des gefundenen Chlors Y, so ergiebt sich das Gewicht des Chlornatriums nach der Formel:

$$\frac{Y - (X \,.\, 0{,}4752)}{0{,}1316} = NaCl.$$

Bei einer Analyse wurden gefunden 3,317 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium; diese gaben 6,545 Grm. Chlorsilber = 1,618 Grm. Chlor. Setzt man diese Zahlen an die Stelle der Buchstaben, so ergiebt sich:

$$\frac{1{,}618 - (3{,}317 \,.\, 0{,}4752)}{0{,}1316} = 0{,}319.$$

Die Salze enthielten demnach 0,319 Grm. Chlornatrium und 2,998 Grm. Chlorkalium.

Ebenso ist die Berechnung, wenn man mit schwefelsauren Salzen arbeitet; man bestimmt das Gewicht der beiden Salze gemeinschaftlich und das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure. 1 Th. schwefelsaures Kali enthält 0,4587 Th. Schwefelsäure SO_3, 1 Th. schwefelsaures Natron enthält 0,5634 Th. Schwefelsäure, die Differenz zwischen beiden ist daher = 0,1047. Nennt man nun das Gewicht der schwefelsauren Salze X, das Gewicht der darin gefundenen Schwefelsäure Y, so ergiebt sich die Formel:

$$\frac{Y - (X \,.\, 0{,}4587)}{0{,}1047} = NaO \,.\, SO_3.$$

Dieselbe Bestimmungsmethode läßt sich auch anwenden, wenn man neben den schwefelsauren Alkalien noch schwefelsaure Magnesia hat. Man verdampft dann die ganze Flüssigkeit zur Trockne, glüht schwach, um die freie Schwefelsäure zu verflüchtigen, wobei man zuletzt ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringt. Das gemeinschaftliche Gewicht der drei schwefelsauren Salze wird bestimmt. Die Salze werden in Wasser gelöst, darin die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und der schwefelsaure Baryt gewogen. Aus dem Filtrat fällt man mit einigen Tropfen Schwefelsäure den im Ueberschuß angewendeten Baryt, filtrirt ab und bestimmt im Filtrat die Magnesia durch Fällung mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak als pyrophosphorsaure Magnesia. Berechnet man dann die an die Magnesia gebundene Schwefelsäure, zieht diese von der gefundenen Menge Schwefelsäure und die schwefelsaure Magnesia von der gefundenen Menge der schwefelsauren Salze ab, so hat man die an die Alkalien gebundene Schwefelsäure und das Gewicht der schwefelsauren Salze.

Bei einer nach dieser Methode ausgeführten Analyse wurde gefunden 1,608 Grm. schwefelsaure Salze. Diese gaben 2,717 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,933 Grm. SO_3 und 0,588 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,210 Grm. Magnesia. Die 0,210 Grm. Magnesia erfordern 0,420 Grm. Schwefelsäure und bilden damit 0,630 Grm. schwefelsaure Magnesia. Es bleibt demnach übrig 0,978 Grm. schwefelsaures Kali und Natron und diese enthalten 0,513 Grm. Schwefelsäure. Schaltet man die Werthe in obige Formel ein, so ergiebt sich:

$$\frac{0{,}513 - (0{,}978 \,.\, 0{,}4587)}{0{,}1047}.$$

Oder:

$$Y \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0{,}513$$
$$X = 0{,}978 \,.\, 0{,}4587 \ldots = 0{,}449$$
$$Y - X \,.\, 0{,}4587 \ldots\ldots = 0{,}064$$
$$\frac{0{,}064}{0{,}1047} = 0{,}611.$$

Die schwefelsauren Salze bestanden demnach aus 0,611 Grm. schwefelsaurem Natron und 0,367 Grm. schwefelsaurem Kali.

B. Kerl.

*) Fresenius' Zeitschr. Bd. 2, S. 391; Bd. 4, S. 413.

Kalk.

Oxyd des Metalles Calcium. Atomgewicht Ca = 20. Symbol Ca.

Geschichtliches. Die Anwendung des Kalks zur Mörtelbereitung hat schon in den entferntesten Zeiten stattgefunden. Dioskorides und Plinius im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung geben zuerst über die Umwandlung des kohlensauren Kalks in Aetzkalk und dessen Eigenschaften nähere Auskunft. Theophrastus, 300 J. v. Chr., redet schon von der Eigenschaft des Gipses, mit Wasser benetzt schnell zu erhärten. Die Oxalsäure wurde zur Erkennung und Unterscheidung der Kalkerde gleich nach ihrer Entdeckung 1776 empfohlen, 1801 von Darracq neben Ammoniak als bestes Reagens erkannt. Davy stellte 1808 aus der Kalkerde das metallische Calcium dar, welches bislang keine technische Wichtigkeit erlangt hat.

Kalkerde (Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk, lebendiger oder gebrannter Kalk), CaO mit 71,47 Calcium und 28,53 Sauerstoff.

Vorkommen. Die Kalkerde findet sich in großer Verbreitung in allen drei Naturreichen; im Steinreiche gebunden an Chlor (Tachhydrit, $CaCl + 2 MgCl + 12 HO$), an Fluor (Flußspath, CaFl), an Kohlensäure (Kalkspath und Arragonit, $CaO.CO_2$, Bitterspath, $CaO.CO_2 + MgO.CO_2$, Hauptbestandtheil in Kalkstein, Kreide, Mergel u. a.), an Schwefelsäure (Anhydrit, $CaO.SO_3$, Gips, $CaO.SO_3 + 2 HO$ rc.), an Salpetersäure (Kalksalpeter, $CaO.NO_5 + HO$), an Phosphorsäure (Chlor-Apatit, $CaCl + 3 [3 CaO.PO_5]$, Phosphorit oder Fluorapatit, $CaFl + 3 [3 CaO.PO_5]$, Osteolith, $3 CaO.PO_5$ rc.), an Borsäure (Borocalcit, $CaO.BO_3 + 4 HO$ rc.), ferner an Arsensäure, Antimonsäure, Wolframsäure, und besonders an Kieselsäure in vielen Mineralien.

Die Asche der Pflanzen enthält kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk. Im Thierreiche findet sich kohlensaurer Kalk z. B. in Korallen, in den Schalen der Eier, Muscheln und Austern, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zusammen in den Knochen, in festen Excrementen mancher Thiere, im Guano rc.

Eigenschaften. Der reine Kalk ist bei 2,3 spec. Gew., alkalischem Geschmack und alkalischer Reaction eine weiße, erdige, in den höchsten Temperaturen unschmelzbare und dabei stark phosphorescirende Substanz; eine grauliche Farbe deutet auf einen seine Feuerbeständigkeit beeinträchtigenden Gehalt an Eisenoxyd, Thon, Magnesia, Alkalien rc. Beim Benetzen mit Wasser (Kalklöschen) erhitzt sich der Aetzkalk bis zu einer Temperatur von etwa 150° C., bei welcher Holz verkohlt und Schießpulver sich entzündet, quillt auf und zerfällt zu einem weißen Pulver (Mehlkalk, Kalkpulver, gelöschter Kalk) unter Entwicklung eines laugenhaften Geruches und Bildung von Kalkhydrat, $CaO.HO$ mit 75,8 Kalk und 24,2 Wasser. 100 Th. Aetzkalk erfordern etwa 32 Th. Wasser oder 3 Vol. Kalk 1 Vol. Wasser zur Bildung von Hydrat. Nimmt man zu wenig Wasser, so schließt sich der Kalk nicht gehörig auf (Verbrennen des Kalks), wird sandartig und bildet weniger bindenden Mörtel; giebt man einen Ueberschuß von Wasser ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Th.), so entsteht unter heftigem Kochen weißer Kalkbrei (Weißkalk), welcher sich bei reinem Rohmaterial (kohlensaurem Kalk) fett, schlüpfrig und zähe anfühlt, bei unreinem (magnesia- und thonreicherem) aber kurz, wenig geschmeidig, mager bei minderer Erwärmung. Hierauf basirt sich die Eintheilung des kohlensauren Kalks in fetten und mageren Kalk. Während reiner Aetzkalk mit $2\frac{1}{2}$ Gewth. oder 3,2 bis 3,6 Vol. Wasser das $2\frac{1}{2}$-fache Gewicht oder das $3\frac{1}{5}$- bis $3\frac{3}{5}$-fache Vol. Kalkbrei (so weit abgetrocknet, daß er Risse bekommt) giebt, so erfolgt von magerem Kalk mit 2 bis $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser nur das 2-fache Vol. Brei. Man sagt in Bezug hierauf, fetter Kalk wächst oder gedeiht besser, als magerer. 100 Pfd. Kalkstein geben in der Praxis etwa 50 bis 56 Pfd. Aetzkalk und 175 Pfd. steifen Kalkbrei.

Man nimmt beim Löschen auf 4 bis 5 Cubikfuß Kalk zweckmäßig $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß weiches Wasser zum ersten Besprengen, dann nachher noch eben so viel Wasser, als Kalk zum Einrühren gerechnet. Beim weiteren Verdünnen des Kalkbreies mit Wasser erfolgt Kalkmilch, aus welcher sich beim Klären Kalkhydrat abscheidet, während die klare Lösung (Kalkwasser) von aufgelöstem Kalkhydrat und von Aetzalkali (durch Umsetzen von in vielen Kalksteinen vorhandenem Kochsalz und kieselsaurem Kali mit Aetzkalk entstanden) alkalisch reagirt und schmeckt. Nach Bineau löst sich 1 Th. Calciumoxyd in 780 Th. Wasser von 18° C. und in 1500 Th. Wasser von 100° C., daher scheidet sich, wenn man eine kalt gesättigte Lösung zum Sieden bringt, nach einiger Zeit Kalkhydrat aus. Alkohol löst nur Spuren von letzterem, dagegen größere Quantitäten eine wäßrige Zuckerlösung, indem sich lösliche Verbindungen von Kalk und Zucker (Zuckerkalk) bilden. 100 Th. Rohrzucker in Wasser gelöst lösen nach Osann 55,6, nach Ure 50, nach Daniell 49,6 Th. Kalk. Auch löst sich der Kalk leichter als in Wasser in Glycerin.

Gebrannter Kalk in Stücken nimmt in trockner Luft nur langsam Kohlensäure auf, rascher dagegen in feuchter Luft unter Zerfallen und Bildung eines groben, eckigen Pulvers von wasserhaltigem halbkohlensauren Kalk und wird dann zur Mörtelbereitung weniger tauglich. Nach Vogel nimmt Kalkhydrat in einem 24 Mal kürzeren Zeitraum dieselbe Menge Kohlensäure auf, wie Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verwandtschaft zwischen Aetzkalk und Kohlensäure erreicht ihr Maximum bei schwachem Glühen und ist in diesem Falle 27 Mal größer, als

bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100 bis 110°. Man muß den Kalk deshalb frisch verbrauchen oder in gut verschlossenen Behältern oder in Haufen unter Bedachung aufbewahren, welche mit kleinen Kalkstücken dicht bedeckt sein müssen. Man rechnet dann bei längerer Aufbewahrung $^1/_{10}$ Verlust, im Sommer wohl noch mehr. Das Hydrat giebt erst in der Rothglühhitze (über 300° C.) sein Wasser unter Zerfallen ab. Kalkbrei, einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, verliert einen Theil seines Wassers, zieht Kohlensäure an und wird fest, was sich dadurch verhüten läßt, daß man ihn mit überschüssigem Wasser in Kalksümpfe bringt (Einsumpfen), welche mit Brettern bedeckt sind, auf welche einige Zoll hoch Sand geschüttet wird. Auch bedeckt man wohl den Kalkbrei direct einige Zoll hoch mit Sand.

Dieses Einsumpfen hat außerdem die Vortheile, daß sich noch unaufgeschlossene Theile durch die Einwirkung des Wassers, dessen Ueberschuß durch die porösen Wände durchsickert oder man bei gemauerten Gruben abschöpft, löschen und den Kalkbrei mit der Zeit noch fetter machen, auch die dem Kalkstein beigemengten Alkalien, welche später im Mörtel Auswitterungen hervorbringen und Feuchtigkeit anziehen, also schwer trocknen würden, von dem in den Boden ziehenden Wasser mitgenommen werden.

Das Kalklöschen zu Brei*) (Bd. I. S. 1354) geschieht am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man frisch gebrannten fetten Kalk in kleinen flach aus einander gelegten Stücken (bei zu dicken Stücken verdampft das Wasser oberflächlich und der Kern bleibt roh) in einem 2 Fuß langen, 20 Zoll breiten und 18 Zoll hohen Holzkasten, welcher dann 5 Cubikfuß Mörtel faßt, mit so viel reinem weichen Wasser übergießt, daß die Stücke knisternd zerbersten, aufschwellen, zerplatzen und zu Pulver zerfallen. Dann gießt man noch mehr Wasser hinzu, zerstößt und zerrührt die Masse mit der Löschkrücke, bis ein gleichförmiger Brei entstanden ist, welchen man mittelst eines an der einen Seite des Kalkkastens befindlichen Schiebers behuf des Einsumpfens in die 6 bis 12 Fuß lange, 6 bis 12 Fuß breite und etwa 6 Fuß tiefe Kalkgrube abläßt. Wegen zu raschen Wasserabzuges sind bloß in die Erde ohne Ausmauerung gelegte Kalkgruben weniger gut, als ausgemauerte oder mit Brettern ausgekleidete. Der Kalk ist abgelöscht, wenn sich kein Dampf und Schäumen mehr zeigt und derselbe einer fetten Milch ähnlich ist. Schlammiges, lehmiges Wasser vermindert demnächst die Festigkeit. Nimmt man beim Löschen gleich anfangs zu viel Wasser (Ersäufen des Kalks), so entsteht nicht die zum Löschen erforderliche Temperatur und er löscht nicht gehörig durch. Auch empfiehlt sich weniger wegen unvollkommenen Löschens ein Untertauchen des Aetzkalks in einem Drahtkorbe auf kurze Zeit in Wasser und Anrühren des entstandenen trocknen Pulvers zu einem Brei. Seemuscheln müssen vor dem Brennen mittelst Wassers vollständig von Salztheilen gereinigt werden, weil sonst der daraus dargestellte Mörtel schlecht trocknet und Mauerfraß erzeugt. Deshalb ist auch Meerwasser zum Kalklöschen untauglich.

Um beim Löschen von magerem Kalk die Wärme zusammenzuhalten (verdecktes Löschen), nimmt man das Löschen entweder in einem verdeckten Kasten vor, in welchen man durch eine Oeffnung das Löschwasser eingießt, oder bedeckt den Kalk mit Sand, benetzt denselben mit Wasser (Trockenlöschen) und füllt darin entstehende Spalten immer wieder aus. Nach 1 bis 2 Tagen wird das Ganze durch einander gearbeitet und der Mörtel bald verwendet.

1 preuß. Tonne gelöschter Weißkalk = 12 bis 15 Cubikfuß, 1 Cubikfuß = 181 Pfd. 1 Tonne hydraulischer Kalk = 8 bis 10 Cubikfuß gelöscht.

Kalkwasser überzieht sich wegen großer Verwandtschaft zu Kohlensäure an der Luft mit einem weißen Häutchen von kohlensaurem Kalk, theils wasserhaltigem, theils wasserfreiem, welcher allmälig ganz in letzteren übergeht. Auch Borsäure, Arsensäure und Phosphorsäure fällen, wenn sie nicht im Ueberschuß zugesetzt werden, Kalk aus dem Kalkwasser, desgleichen Kieselsäure, wovon aber ein Ueberschuß nicht schadet. Durch Flächenwirkung, also mechanisch, entziehen manche Substanzen, wie Knochenkohle, grober Sand u. dgl. dem Kalkwasser Kalk.

Darstellung des Aetzkalks*). Diese geschieht durch Glühen oder Brennen des kohlensauren Kalks in lebhafter Rothglühhitze (600 bis 800° C.), wobei die Kohlensäure entweicht. Nach Schinz (Dingler's Journ. 182, 215) verlor Kalkstein mit 43,413 Proc. Kohlensäure nach vierstündigem Verweilen in einer Temperatur von 617° bis 675° 43,413 Proc., nach dreistündigem Glühen bei 862 bis 881° 40,613 Proc. Kohlensäure, durch zweistündiges Glühen in einem Gasstrome bei 847° wurde der Kalkstein vollkommen frei von Kohlensäure. Wird die Temperatur auf 1000° gesteigert, so entweicht die Kohlensäure sehr rasch. Der kohlensaure Kalk ist bald reiner (Kalkspath, Marmor, Kreide, Muschelschalen), bald unreiner (Kalkstein, Mergel) und liefert danach Aetzkalk von verschiedenen Eigenschaften. Man nennt den Kalk, wie bemerkt, fett, wenn er beinahe rein ist, sich gut löscht (S. 581) und einen fetten Brei giebt, der unter Wasser gar nicht, an der Luft erst nach längerer Zeit fest wird; dagegen mager, wenn der Aetzkalk sich langsamer löscht und einen kurzen Brei giebt. Die Magerkeit kann entweder durch einen Magnesiagehalt (bei 10 Proc. schon wirksam, bei 25 bis 30 Proc. den Kalk zum gewöhnlichen Brennen untauglich machend) oder durch Beimengung von Kieselsäure, frei oder gebunden (Thon, Eisensilicat) herbeigeführt werden. In ersterem Falle wird der Kalkbrei von stark gebranntem Kalk unter Wasser nicht hart, dagegen aber in letzterem und man nennt deshalb derartigen Kalk hydraulischen Kalk im Gegensatz zu Luftkalk, welcher nach Vorstehendem fett oder mehr oder weniger mager sein kann und als Kalkbrei an der Luft, nicht aber unter Wasser hart wird. Ein Gehalt von über

*) Polyt. Centralbl. 1848, S. 186; 1849, S. 354.

*) Heusinger v. Waldegg, Die Kalk-, Ziegel- und Röhrenbrennerei. Leipzig 1861.

10 Proc. Kieselsäure bringt schon hydraulische Eigenschaften hervor.

Reiner Kalk, hinreichend durchgebrannt, behält die Form der ungebrannten Stücke bei, verliert an Gewicht an 44 Proc. und nimmt an Volum etwa $1/_{20}$ bis $1/_{10}$ Proc. ab (nach Dorlhac und Saminn soll, abweichend von allen anderen Beobachtungen, das Volum um $1/_{10}$ zunehmen), ohne zu sintern, und löscht sich vollständig. Wird dagegen ein Kieselsäure, Thon ꝛc. enthaltender Kalk bei zu hoher Temperatur gebrannt, so tritt äußerlich eine Sinterung desselben ein, die Kohlensäure kann nicht völlig aus dem Innern entweichen und derselbe löscht sich nur unvollständig (todtgebrannter Kalk). Die Asche des Brennmaterials, sowie ein Gehalt des Kalks an Alkalien (Muschelschalen) befördern das Todtbrennen. Auch der durch zu kurze und plötzliche Hitze entstandene halbkohlensaure Kalk ($2 CaO . CO_2$), welcher mit Wasser erhärtet zu $CaO . CO_2 + CaO . HO$, sowie ungaarer, zu wenig erhitzter Kalk löscht sich nicht vollständig und wird auch wohl todtgebrannt genannt.

Je härter und fester ein Kalkstein ist, um so schöner wird der gebrannte Kalk, daher von Marmor am besten; dann folgt der aus gewöhnlichem Kalkstein, der aus Mergelkalk und zuletzt der aus Muschel- oder Austerschalen, aus deren Gallerte sich beim Brennen im Innern Kohlenstoff abscheidet, welcher die Bildung des obigen halbkohlensauren Salzes begünstigt, so daß sich der gebrannte Kalk mager zeigt. Von Marmor wiegt bei 2,71 bis 2,88 spec. Gew. 1 preuß. Cubikfuß 168 bis 176 Pfd.; von Rüdersdorfer Kalkstein bei 2,46 bis 2,84 spec. Gew. 1 Cubikfuß 148 Pfd.; 1 Klafter von letzterem enthält 56 Cubikfuß Stein und 52 Cubikfuß Zwischenräume und 1 Prahm = 300 Cubikfuß Mergelkalk muß mindestens noch $2/_3$ kohlensauren Kalk enthalten, wenn er zum Kalkbrennen noch tauglich sein soll; Dolomit nicht viel über 10 Proc. kohlensaure Magnesia.

Der Werth eines Kalksteinbruchs hängt ab von dem Quantum vorhandenen Kalks, der Mächtigkeit der Bänke, der Beschaffenheit des Kalksteins, der Freiheit von Wasser, der Lage hinsichtlich des Transports und der Menge aufliegenden Kummers.

Beim Brennen des Kalks entweichen zu Anfang, wenn die Temperatur noch nicht hoch, Wasserdämpfe und unverkohlte Stoffe als dicker dunkler Rauch, welcher beim nachherigen Durchschlagen der Flamme mehr violett und immer heller wird, wo dann die Kohlensäure weggeht. Kohlensaurer Kalk und Magnesia verlieren dabei ihre Kohlensäure, desgleichen kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul, indem sich diese Basen höher oxydiren. Kieselsäure frei und im Thon vorhanden wird durch den Aetzkalk aufgeschlossen und verbindet sich damit unter Bildung eines Kalkthonerdesilicats. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die zum Brennen erforderliche Zeit sich nach der Größe, Dichtigkeit und der Feuchtigkeit der Kalksteine, sowie nach der Beschaffenheit des Brennmaterials und der Witterung richtet. Dasselbe dauert um so länger, je größer, dichter und trockner die Stücke. Frisch gebrochene noch feuchte Kalksteine lassen sich besser brennen, als längere Zeit an der Luft abgetrocknete. Letzteres Verhalten erklärt sich dadurch, daß nach den Versuchen von Faraday und Gay-Lussac kohlensaurer Kalk in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt wenig zersetzt wird, dagegen ein lebhafter Luftstrom und die Entwicklung von Wasserdampf wegen größerer Geschwindigkeit das Abführen der Kohlensäure und somit das Brennen des Kalksteins befördert. Dorlhac und Saminn haben nachgewiesen, daß Kalk unter Zuleitung von Wasserdämpfen $1/_8$ Zeit zum Brennen weniger erforderte, als in trockner Luft erhitzter. Man darf jedoch der Feuchtigkeit der Steine nicht zu viel Einwirkung zuschreiben, weil diese schon in den oberen Ofentheilen ausgetrieben wird. Wirksamer ist zeitweiliges Einspritzen von Wasser oder bei Rostfeuerungen ein Wassersumpf im Aschenfall. Gastine*) hat einen Kalkofen mit Wasserdampfzuführung bei guter Vertheilung der Kalksteinstücke im Ofen construirt.

Der Eintritt der Gaare wird dem Brenner hauptsächlich durch die weiße Flamme, das heftige Weißglühen der Steine, die Volumveränderung und die Zeitdauer des Brennens angezeigt. Von der Prüfung des Aetzkalks auf seine Qualität wird später die Rede sein. Der reine kohlensaure Kalk giebt der Theorie nach 56 Proc. Aetzkalk, man erhält aber gewöhnlich einige Procent weniger; dagegen von unreinem Kalkstein mehr, bis 70 Proc. und mehr. Das Volum schwindet beim Brennen um 10 bis 20 Proc., also nicht sehr bedeutend, weil die Stücke sehr porös bleiben und das specifische Gewicht sich beim Brennen um $1/_3$ bis $1/_2$ vermindert.

Das Brennen des Kalks geschieht in Meilern, Feldöfen, Gruben, liegenden und stehenden Kalköfen, letztere bald mit unterbrochenem, bald mit continuirlichem Betriebe. Das letztere Verfahren ist das zur Zeit am häufigsten angewendete. Die Kalkbrennerei muß dem Kalkbruch möglich nahe und trocken liegen, leichte Zu- und Abfuhr der Steine gestatten und hinreichenden Luftzug haben.

A. Meiler. Man bringt entweder auf eine starke Unterlage von Holz den Stein, und zwar die dicksten Stücke nach unten, oder man schichtet, namentlich bei fossilen Brennmaterialien, diese mit dem Stein. Der elliptische oder parabolische Meiler bleibt entweder unbedeckt oder wird mit kleinen Kalksteinstückchen, Lehm, Erde, Rasen ꝛc. bedeckt. Das Anzünden geschieht von unten, an einer Seite oder in einem Quandelschacht, das Regieren des Feuers wie bei der Holzverkohlung (S. 196).

Dieses Verfahren, in England und Schottland üblich, liefert in kurzer Zeit große Massen gebrannten Kalk und erfordert keine besonderen Vorrichtungen, giebt aber bei großem Brennstoffverbrauch ungleich gebrannten Stein.

Bei den den Meilern ähnlichen Feldöfen stellt man dicke Kalksteinstücke zu einer Zündgasse zusammen und stürzt darauf die kleineren Stücke.

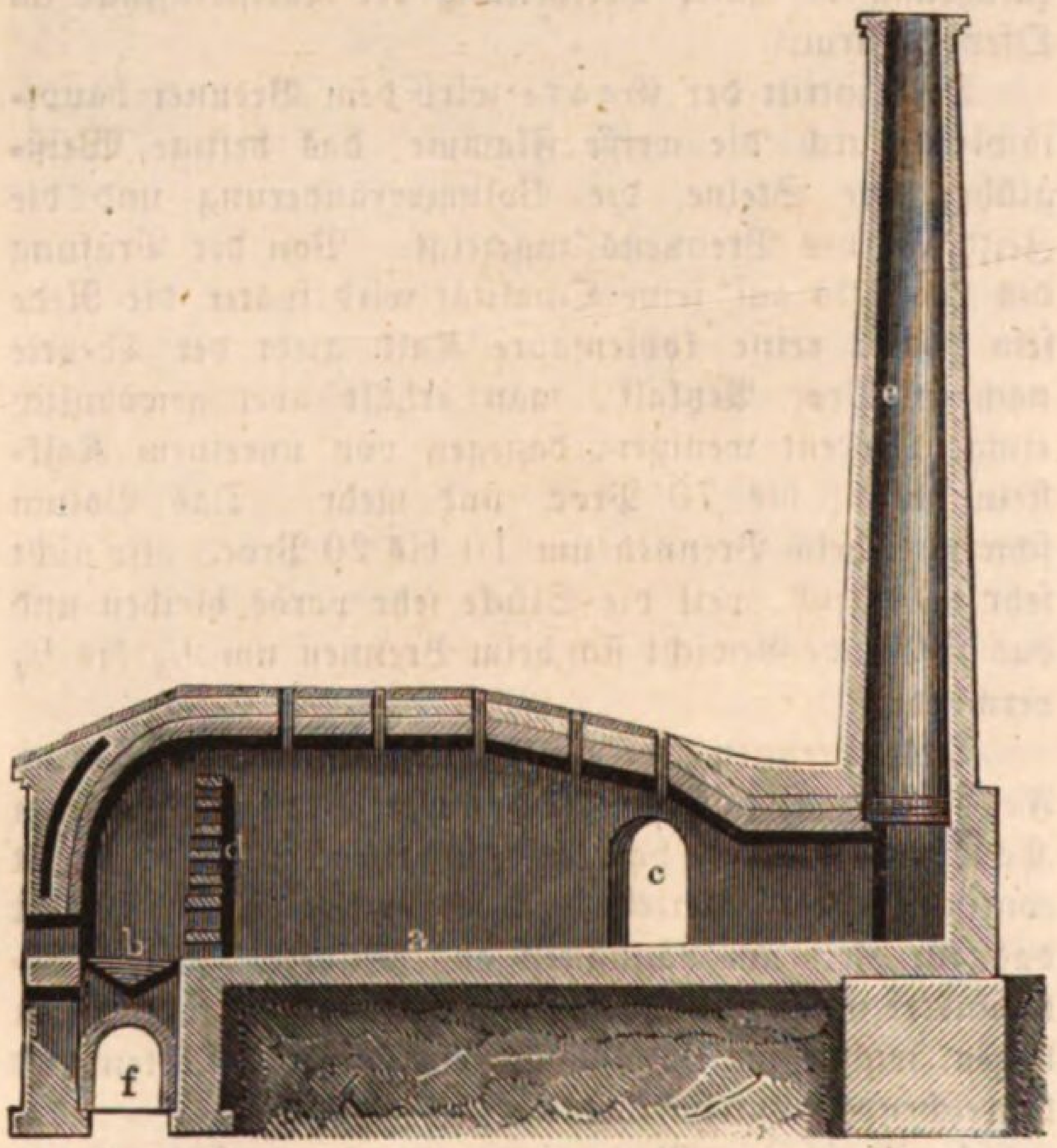
B. Gruben. Dieselben haben eine prismatische oder cylindrische Gestalt und es wird in ihnen das

*) Dingler's Journ. 154, 258.

Brennmaterial entweder mit den Steinen geschichtet oder unten ein Gewölbe angebracht, unter welchem das Brennmaterial brennt. In Böhmen schichtet man in Gruben von 10 Fuß Durchmesser und 5 Fuß Tiefe abwechselnd Kalkstein und Braunkohlen. Ein Zugcanal führt die erforderliche Luft zu.

C. Liegende Kalkbrennöfen. Dieselben werden meist nur gelegentlich beim Ziegelbrennen (siehe Thonwaaren) angewendet, indem man gleich hinter dem Rost Kalksteine aufhäuft, um eine zu starke Einwirkung der Hitze auf die vordersten Ziegel zu verhindern. Doch können sie auch zum Kalkbrennen allein angewendet werden, wie z. B. die Casseler Flammziegelöfen*) (Fig. 967), von denen immer zwei Oefen zusammen liegen und einen gemeinschaftlichen

Fig. 967.



Schornstein haben. *a* Heerd, mit 18 Zoll Neigung, 24 Fuß 3 Zoll lang, vorn 12, am Fuchse 3 Fuß breit und resp. 10 und 5 Fuß unter dem Gewölbe. *b* Rost, 6 Fuß 9 Zoll breit. *c* Eintragöffnung, 4 Fuß breit. *d* durchbrochene Feuerwand, unten 1 $^1/_2$, oben 1 Stein. *e* Schornstein, 35 Fuß hoch, unten 3 $^1/_2$, oben 2 Fuß weit. *f* Zugcanal. Für den Steinkohlenbetrieb nimmt man die Roststäbe 3 $^1/_2$ Fuß im Lichten lang, für Braunkohlen 5 Fuß lang.

Gestattet gleich diese Construction eine gute Ausnutzung des Brennstoffs während des Betriebes, so gehen die Ersparnisse durch den unterbrochenen und etwas unbequemen Betrieb des Ofens wieder verloren.

D. Stehende Kalköfen oder Schachtöfen. Man legt dieselben zweckmäßig an oder in einen Bergabhang neben dem Kalkbruche, um bequem aufgeben zu können, an Brennmaterial zu sparen und den Ofen besser vor dem Wind zu schützen. Die Größe der Oefen richtet sich nach ihrer Productionsfähigkeit; man hat Höhen von 4 bis 50 Fuß; desgleichen ist die Gestalt je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials und der Beschickungsweise, sowie nach localen Gewohnheiten sehr verschieden, cylindrisch, viereckig, conisch, elliptisch u. dergl. Die elliptischen Oefen sind am häufigsten angewendet, weil sie eine Concentration der Hitze nach oben und ein bequemes Ausziehen des Kalks gestatten, auch der Ofen bei dieser Form am wenigsten leidet.

Die Kalköfen zerfallen in solche mit periodischem (intermittirendem, unterbrochenem) und continuirlichem Gange, je nachdem man den Ofen nach Ausziehung des gaaren Kalks abkühlen läßt und dann wieder besetzt oder rohen Kalkstein ununterbrochen oben aufgiebt, wenn gaarer unten ausgezogen ist.

Die verschiedenen Modificationen beim Betrieb beider Ofenarten werden hauptsächlich durch die Beschaffenheit des Brennmaterials veranlaßt. Steinkohlen geben stärkere Hitze als Holz und sind vorzuziehen. Im Allgemeinen ist die Ausnutzung des Brennmaterials beim Kalkbrennen eine ziemlich unvollkommene. Man rechnet bei fettem Kalk mit nicht über 10 Proc. Beimengungen auf 1 Ctnr. Kalkstein 2 Cubikfuß Kiefernholz oder $^1/_2$ Scheffel Steinkohlen oder 20- bis 24-faches Kalkvolum Torf bei 36 bis 40 Stunden Brandzeit.

1) Kalköfen mit periodischem Betriebe. Diese erfordern im Vergleich zu den continuirlichen einen größeren Brennstoffaufwand für gleiche Kalkmengen und geben ein ungleicher gebranntes Product, können sich aber bei minderen Dimensionen da empfehlen, wo ein fortwährender Absatz von gebranntem Kalk nicht gesichert und ein Verderben desselben bei längerer Aufbewahrung zu fürchten ist. Bei kleineren Oefen von 300 Cubikfuß Inhalt braucht man auf 1 Klafter (108 Cubikfuß) Stein 3 $^1/_2$ Klafter weiches und 2 Klafter hartes Holz, bei größeren Oefen wohl nur 1 $^1/_2$ Klafter Holz. Beim Betrieb dieser Oefen kommen nachstehende Modificationen vor:

a) Das Brennmaterial ist mit dem Kalkstein in horizontalen Lagen geschichtet. Dieses Verfahren gewährt eine gute Ausnutzung des Brennmaterials bei dessen innigerer Berührung mit dem Kalkstein und wird hauptsächlich für verkohltes (Kohlenklein, Kohks) oder aschenarme rohe Brennstoffe in kleinen, gut vertheilbaren Stücken (Anthracit, Steinkohlen), weniger für aschenarmes, zerdrückbares (Braunkohlen, Torf) oder dickere, weniger gut zu vertheilende Stücke (Holzklüfte) angewendet. Die Oefen sind entweder mit einem Rost versehen, oder, wie dies meist der Fall, nicht, obgleich ein solcher eine raschere und vollständigere Verbrennung herbeiführt.

Die Gestalt eines solchen Ofens ohne Rost ergiebt sich aus Fig. 968 und 969. *a* Ofenschacht. *b* Ausziehöffnungen. *c* Gichtöffnung. Im Departement de la Mayenne*) haben solche Oefen für Anthracitfeuerung folgende Dimensionen:

Gichtdurchmesser *c*	2,60 bis 2,80	Meter
Durchmesser im Bauch *a*	4,50 bis 5	„
Höhe	8 bis 9	„

*) C. A. Menzel, Der praktische Maurer. Halle 1862, S. 55.

*) Dorlhac und Saminu über Kalkbrennen und Kalkdüngen im Mayenne-Departement im Bullet. de la société de l'ind. minér. 1865. 10, 548.

Länge der Ausziehöffnung *b*	....	0,70 Meter
Höhe " "	....	0,60 "
Mittlere Capacität	....	65 bis 100 Cubikmeter.

Fig. 968.

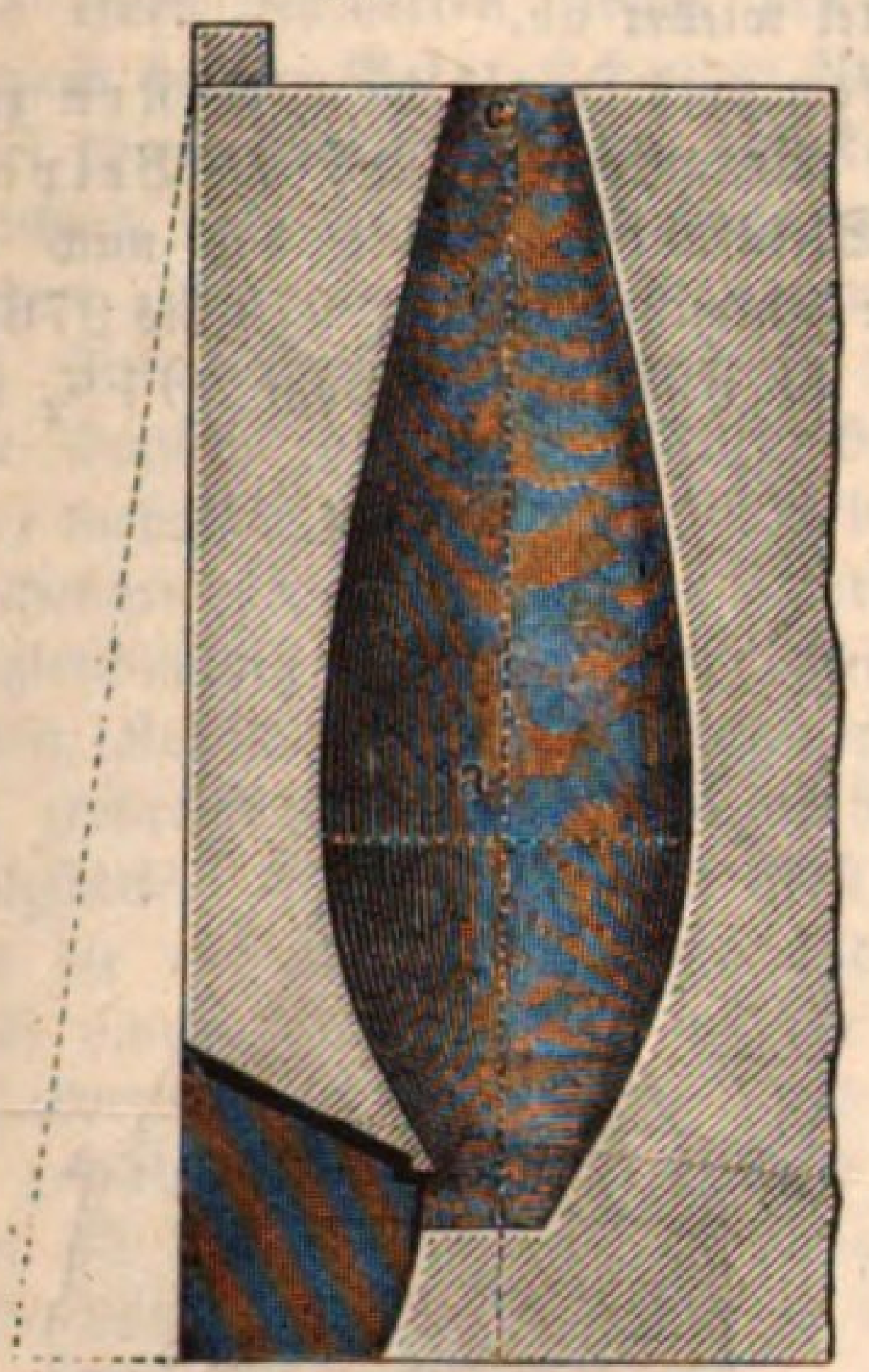
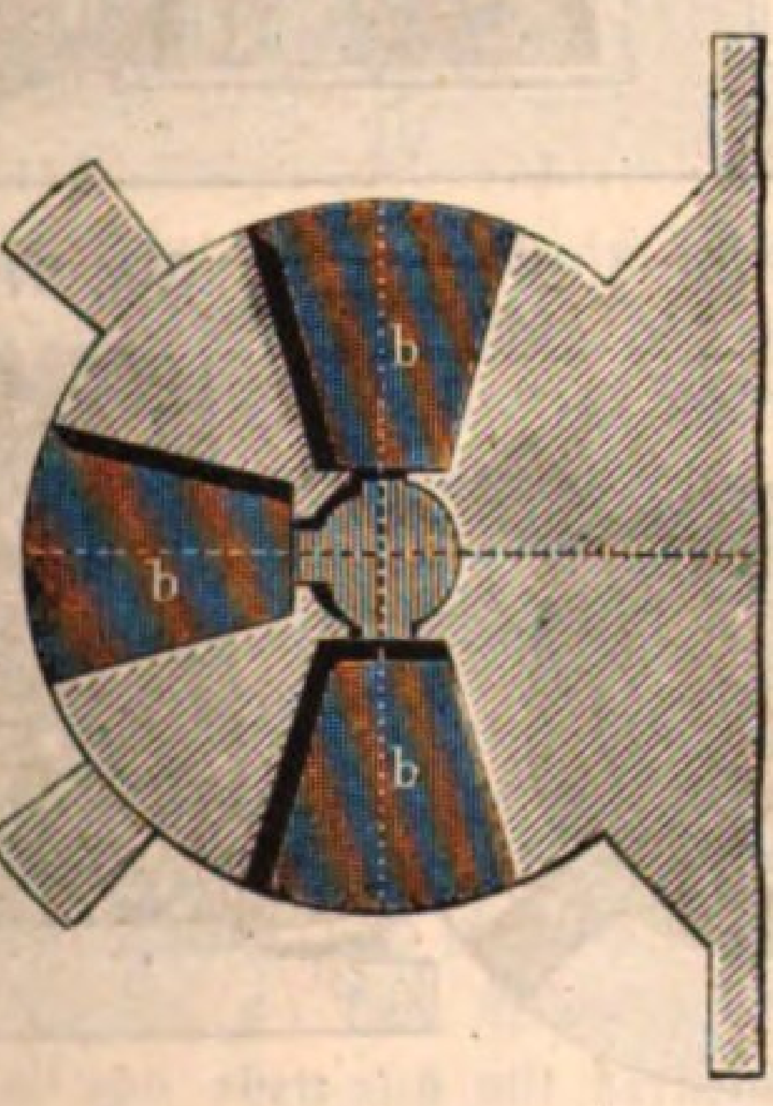


Fig. 969.



Erfahrungsmäßig haben sich hinsichtlich des Brennstoffaufwandes und der Qualität des Kalks solche Oefen am vortheilhaftesten erwiesen, welche bei 60 bis 75 Cubikmeter Capacität täglich 20 bis 25 Cubikmeter Kalk liefern. Bei größeren Oefen findet wegen ungleichmäßiger Vertheilung der Luft ungleichmäßige Verbrennung und unegales Brennen Statt. Bei diesem Verfahren haben sich noch als besondere Uebelstände ergeben, daß die Hitze in kurzer Zeit zu stark wird und in Folge dessen das Ofengemäuer leidet, auch die Asche des Brennmaterials leicht ein theilweises Todtbrennen herbeiführt und die mitten zwischen zwei Brennmateriallagen befindlichen Steine leicht ungaar bleiben.

Der Betrieb des Ofens wird auf die Weise geleitet, daß man auf die Sohle grobe Holzstücke, darauf Kalkstein bringt und mit beiden Lagen abwechselnd bis zur Mitte des Ofens fortfährt; von dort an kann man in die Holzlagen etwas Kohlenklein einmengen. Nachdem der Ofen gefüllt, zündet man ihn durch eine Ausziehöffnung an. Sobald das Feuer die Gichtmündung erreicht hat, sinkt die Masse im Ofen ein und der entstandene leere Raum wird durch Schichten von Kohlenklein (nicht Holz) und Kalkstein ausgefüllt, was gewöhnlich Abends und Morgens geschieht. Obenauf bringt man noch einen Haufen Kalkstein. Sobald der Kalk gaar (S. 586) ist (nach 24 bis 36 Stunden und mehr), beginnt man denselben nach hinreichendem Erkalten unten je nach dem Bedarf des Verkaufes auszuziehen. In einem Ofen von 6 Fuß oberem, 6 $\frac{1}{2}$ Fuß unterem und 10 Fuß Durchmesser in $\frac{1}{3}$ Höhe brennt man in 72 Stunden mit etwa 600 Ctnr. Holz an 2000 Cubikfuß rheinl. Kalk gaar.

b) **Die Flamme des Brennmaterials erhitzt den Kalkstein.** Diese Betriebsweise eignet sich besonders für flammegebendes Brennmaterial, welches bei leichter Entzündlichkeit (Holz, Torf) gewöhnlich keinen Rost als Unterlage erhält, welcher sich aber bei erdenreichem und schwerer verbrennlichem Brennmaterial (Steinkohlen, Braunkohlen, mancher Torf) empfiehlt. Der Rost liegt dann bald im Ofen, bald seitlich im Gemäuer.

α) **Oefen ohne Rost für Holzfeuerung** (Fig. 970 u. 971). Etwa 4 bis 5 Fuß über dem Feuerkessel *a*

Fig. 970.

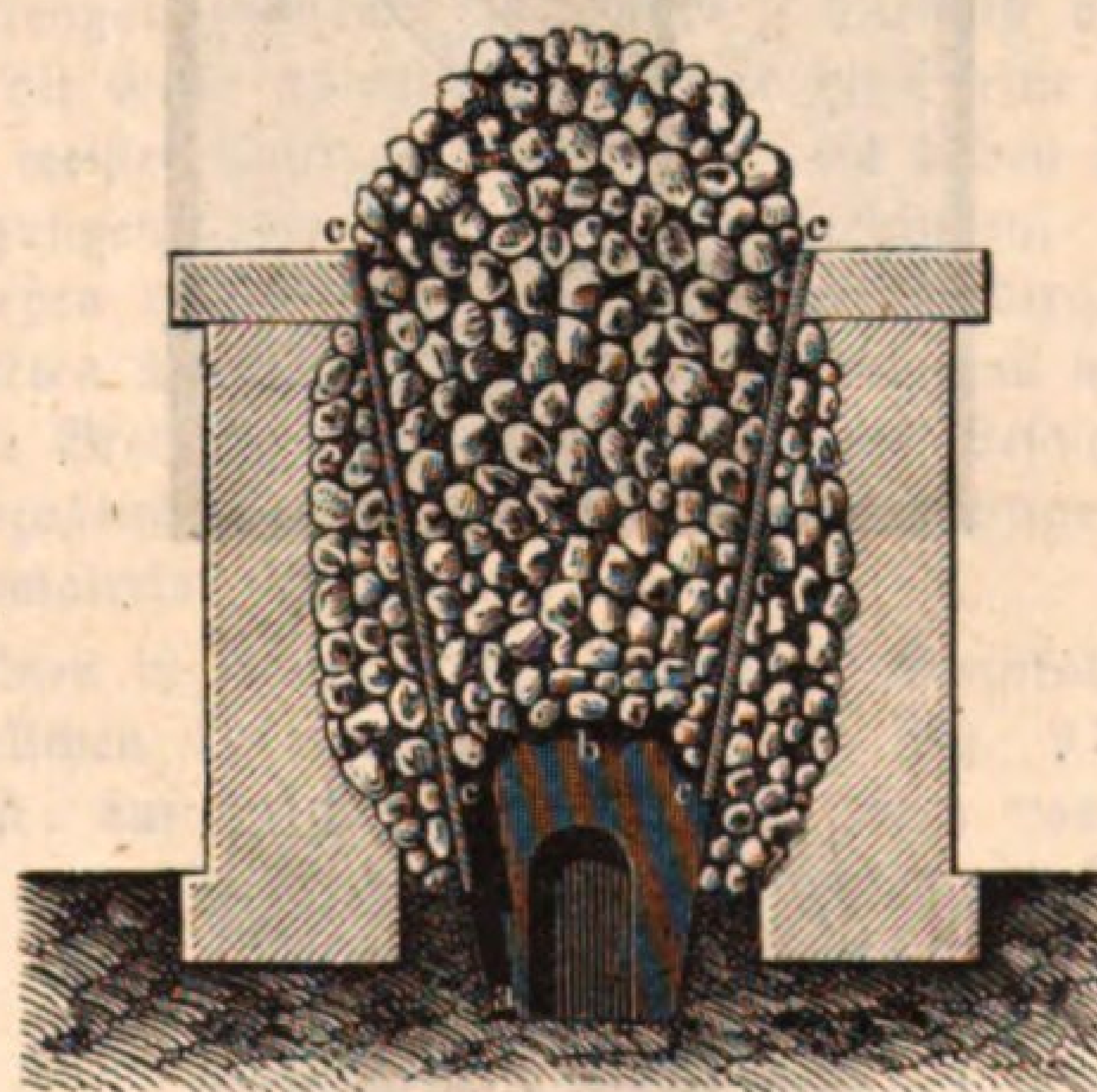
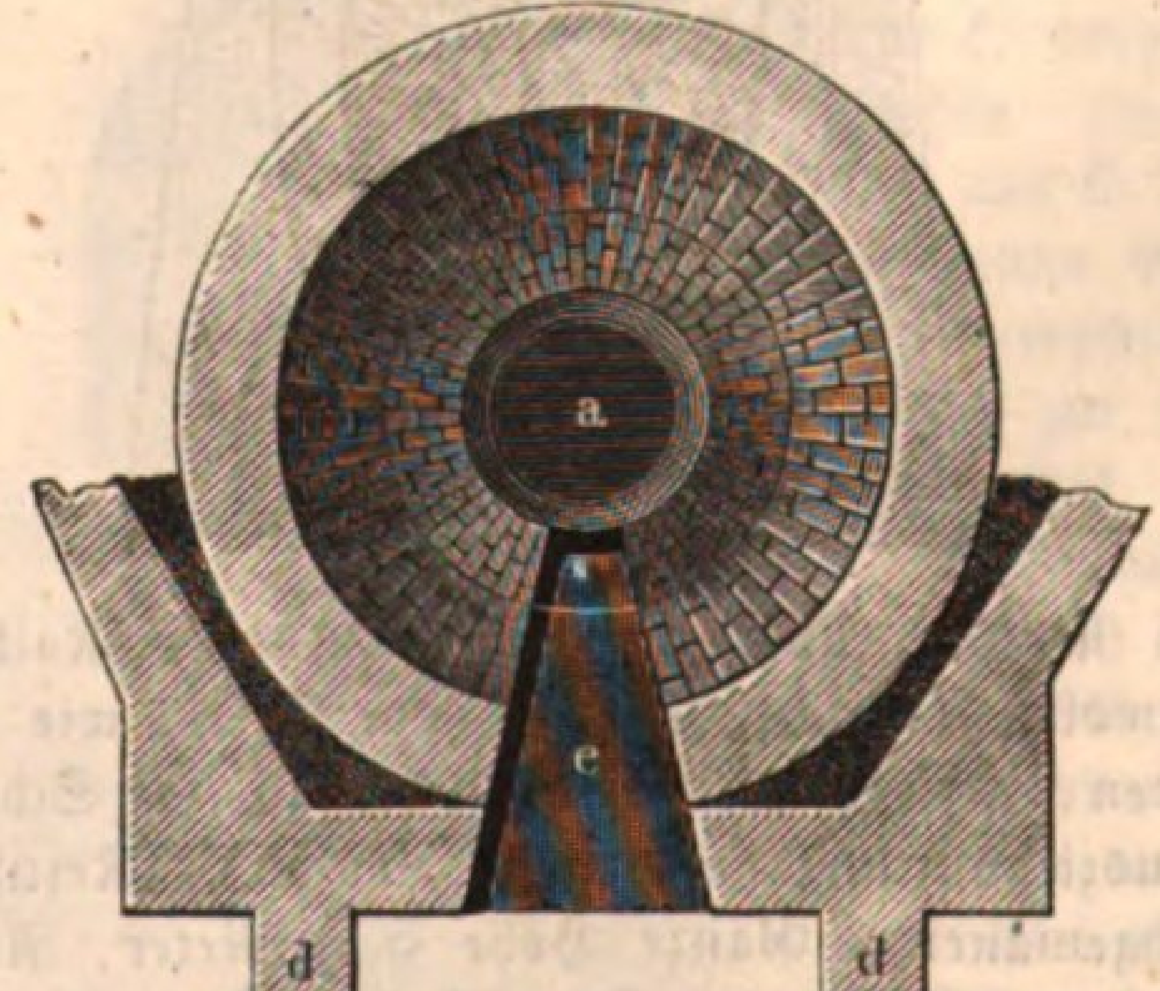


Fig. 971.



errichtet man aus größeren Kalksteinstücken ein spitzbogenartiges Gewölbe *b* über einer Bretterlehre und schichtet die übrigen Steine so darüber, daß hinreichender Zwischenraum zum Flammendurchzug bleibt. Um diesen noch mehr gegen die Seitenwände zu leiten, legt man Holzstangen *c* ein, welche nach dem Verbrennen Zug-

canäle bilden. *d* Strebepfeiler. Durch die Heiz- oder Austrageöffnung *e* bringt man leichtentzündliches Brennmaterial auf der Ofensohle in Brand, wärmt den Ofen allmälig mittelst eines dumpfen Rauchfeuers (Räuchern) an, damit die Gewölbsteine nicht bersten, verstärkt dann allmälig das Feuer, bis eine rußfreie, helle Flamme der Gicht entströmt und die Gewölbsteine lebhaft licht rothglühen, worauf man das Feuer allmälig vermindert und den Ofen abkühlen läßt.

β) Oefen mit Rost für Torf-, Braunkohlen- oder Steinkohlenfeuerung. Wie bereits bemerkt, liegt der Rost entweder unten im Ofen oder mehrere Roste seitlich im Gemäuer. Fig. 972 und 973 zeigen einen Ofen der ersteren Construction mit Rost im Innern. *a* Roststäbe in den Kerben eines

Fig. 972.

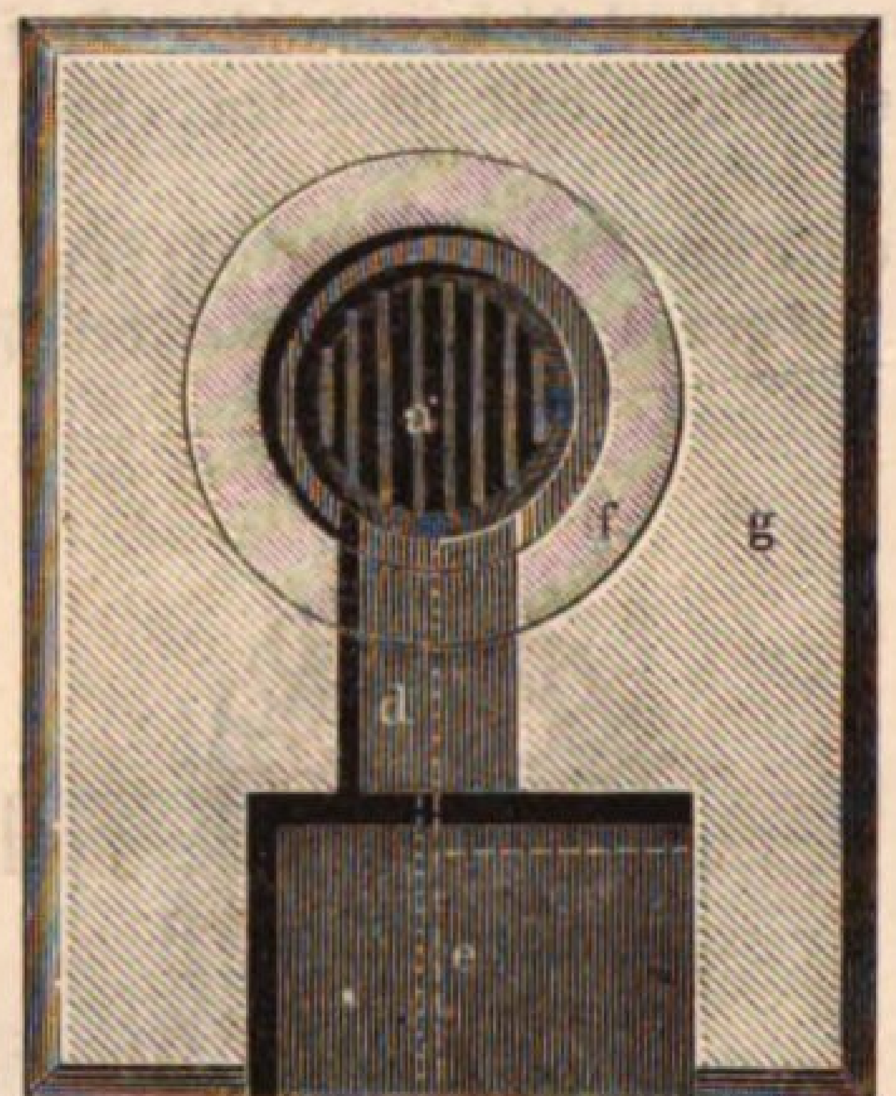
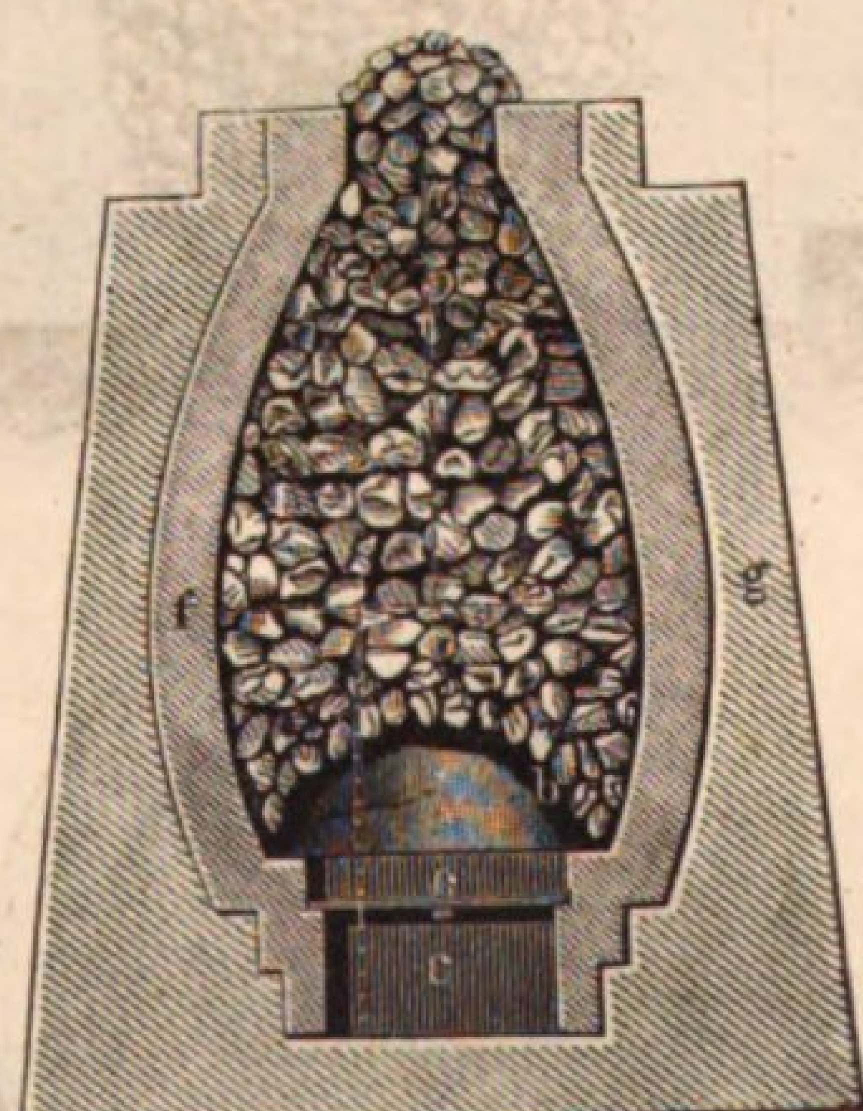


Fig. 973.



eisernen Ringes, über welchem aus dicken Kalksteinen das Gewölbe *b* geschlagen und der Ofen, wie vorhin angegeben, gefüllt wird. *c* Aschenfall. *d* Schürgasse oder Ausziehöffnung. *e* Arbeitsgewölbe. *f* Kernschacht. *g* Rauhgemäuer. Ganze Höhe 5,7 Meter, Rosthöhe 1,3 Meter, Gichthöhe 0,5 Meter. Durchmesser der größten Weite 2,4 Meter, Durchmesser des Rostes 1,5 Meter, Durchmesser der Gicht 0,8 Meter. Die Regulirung des Feuers geschieht wie vorhin; zur Zeit des heftigsten Feuers, wenn die Gewölbsteine beinahe weiß-[glühen,] muß sorgfältig geschürt werden, damit keine [Abk]ühlung und ein verkehrter Luftzug von oben nach unten eintritt. Je nach der Beschaffenheit des Kalksteins, des Brennmaterials, des Ofens und des Wetters dauert ein Brand 24 bis 48 Stunden. Etwa $^2/_3$ dieser Zeit steigt die Hitze und nimmt im letzten Drittel wieder ab.

Ein Ofen mit seitlichen Rosten zu Fürstenwalde für Braunkohlen- und zu Velpe bei Osnabrück für Steinkohlenfeuerung hat nach Heeren*) nachstehende Einrichtung (Fig. 974 bis 976). *A* Ofenschacht von 11 Fuß rheinl. Höhe, $11^1/_2$ Fuß unterer

Fig. 974.

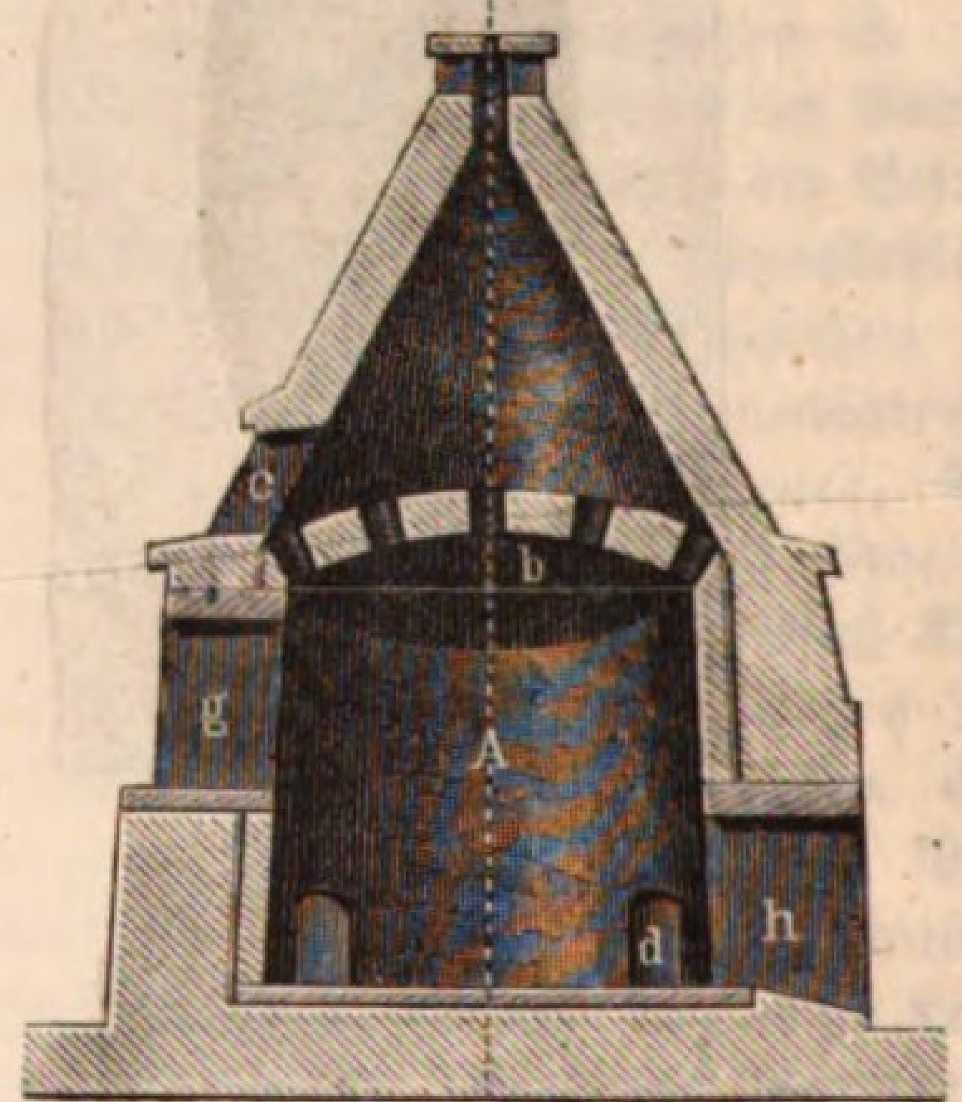


Fig. 975.

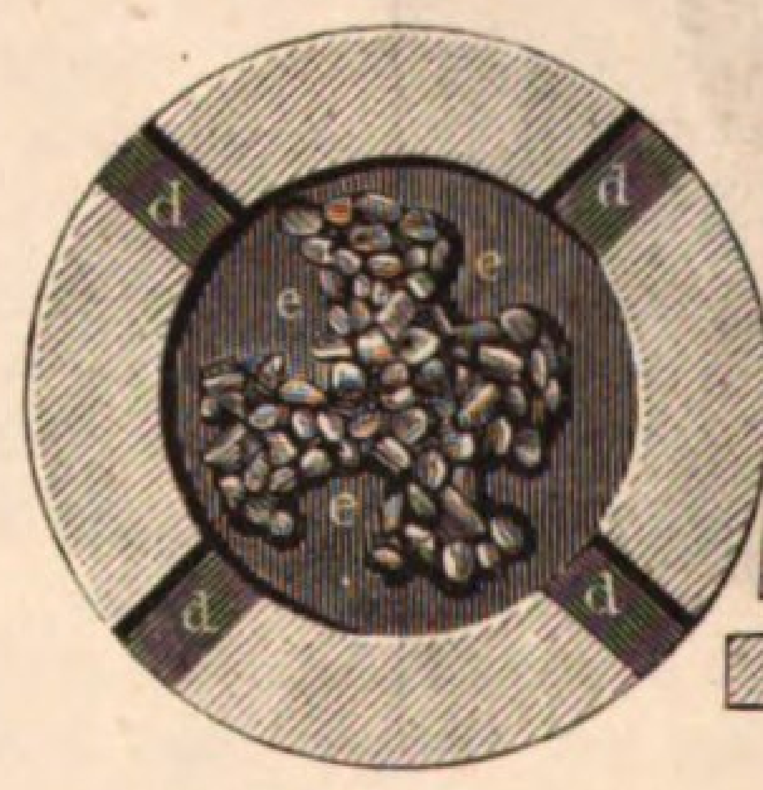
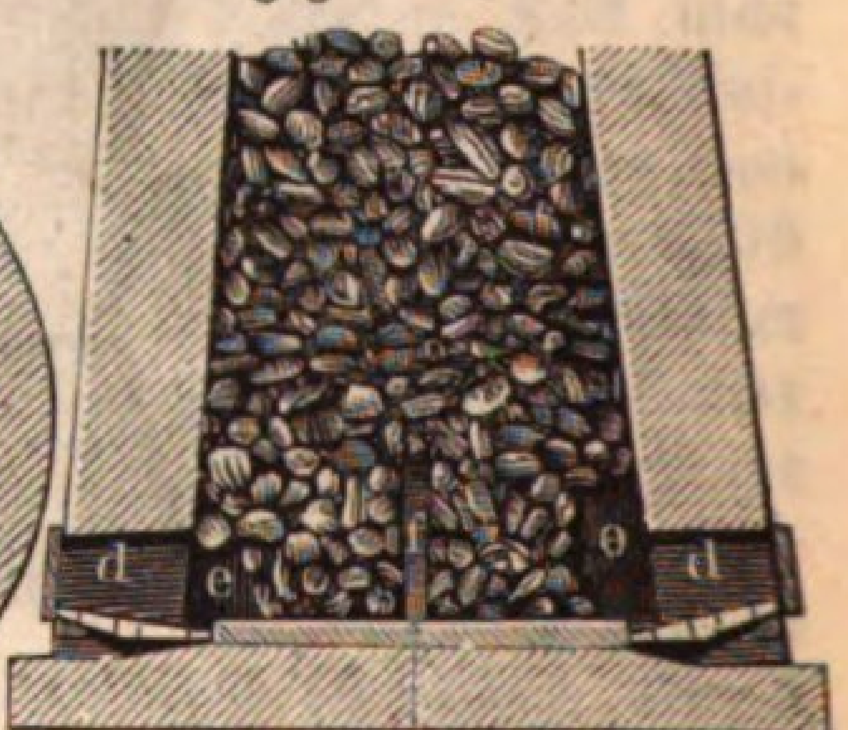


Fig. 976.



und 10 Fuß oberer Weite, mit Zuglöchern im Gewölbe *b*, zu denen man durch die Oeffnung *c* im Mantel gelangen kann, um durch Oeffnen oder Bedecken derselben mit einem Stein die Flamme leiten zu können. *d* Schüröffnungen mit geneigten Rosten, vor deren jeder zur besseren Vertheilung der Flamme aus Kalksteinen ein kleines Gewölbe *e* hergestellt ist. Darüber kommt Kalk, mit in der Mitte eingestecktem Holz *f*, nach dessen Verbrennung ein Zugschacht entsteht. *g* Eintrageöffnung, während des Betriebes vermauert. *h* Ausziehöffnung, desgleichen. Man feuert in den ersten 6 Stunden schwach, dann scharf, bis die gelbe Kalkflamme aus den Füchsen herausschlägt und sich eine klare Gluth im Ofen zeigt. Zu 100 Tonnen à 4 Berliner Scheffel Kalk verbraucht man während eines dreimal 24-stündigen Brandes 150 bis 160 Scheffel Ibbenbürener Steinkohlen.

2) Kalköfen mit continuirlichem Betriebe (nach Rumford'schem Princip). Von der Anwend-

*) Dingler's Journ. 184, 257.

barkeit und den Vorzügen dieser Oefen war oben die Rede. Sie gestatten eine Brennmaterialersparung und geben einen gleichmäßiger gebrannten Kalk, weil jedes Stück alle möglichen Temperaturen durchläuft; dagegen erfordern sie einen gesicherten Absatz des gebrannten Kalks. Je nach dem zu Gebote stehenden Brennmaterial wird, wie bei den periodischen Oefen, der Kalkstein bald damit geschichtet, bald durch dessen Flamme erhitzt.

a) Oefen mit eingeschichtetem Brennmaterial. Solche Oefen, mit oder ohne Rost, finden in Schlesien, England und Frankreich (z. B. Depart. de la Mayenne) mehrfach Anwendung. Am besten eignet sich dafür aschenarmes Brennmaterial in kleineren Stücken, welches sich gleichmäßig vertheilen läßt (magere Steinkohlen, Anthracit, Kohks, Holzkohlen), weniger gut aschenreiches und zerdrückbares (Torf, Braunkohlen), sowie größere Holzstücke. Dieselben, ohne Rost, haben im Allgemeinen die Gestalt der Fig. 968 und 969, sind zuweilen mit einem Abrutschkegel auf der Sohle versehen und haben je nach Umständen 2 bis 3 Ausziehöffnungen, gewöhnlich 2 an einer Seite neben einander. Bei 45 bis 80 Cubikmeter Capacität liefern die Oefen 20 bis 35 Cubikmeter Kalk in 24 Stunden bei folgenden Dimensionen:

	Große Oefen.	Kleine Oefen.
Gichtdurchmesser	2 Meter.	1,50 Meter.
Bauchdurchmesser	3,80 „	3 „
Höhe	12 „	10 „

Der Bauch liegt gewöhnlich in $^1/_3$ Höhe über der Sohle der Austrageöffnung. Man hat aber auch Oefen von 100 Cubikmeter Capacität*). Als Brennmaterial verwendet man Holz, Holzkohlenklein, Anthracit, Kohks etc.; Steinkohlen geben wegen unvollständiger Verbrennung der daraus entwickelten Gase nicht den ihnen zukommenden Effect.

Beim Füllen läßt man den Kalkstein in Tonnen auf die Sohle, füllt den Ofen bis auf etwa $^1/_3$, dann steigen Arbeiter in den Schacht und legen bis zu einer gewissen Höhe große Steine an den Wänden empor, worauf man den Ofen von oben aus mit herbeigekarreten Steinen bis auf 2,5 Meter unter der Gicht füllt. Hierauf bringt man Wellholz oder Reisig ein, bedeckt diese mit kleinen und dann mit dicken Holzstücken etwa 1 Meter hoch, damit man die Wasen gut anstecken kann. Sobald dies geschehen, wirft man angezündete Bränder in die Zugcanäle bildenden Zwischenräume, ebnet die Kohlengluth, giebt darauf eine dünne Lage von Kohlen, dann wenig Kalkstein in nicht zu großen Stücken. Ist die Kohle vollständig entzündet, so giebt man eine neue kleine Lage Kohlen und Kalkstein und fährt so fort, den Ofen bis zur Gicht zu füllen. Sobald sich das Feuer an derselben zeigt, zieht man unten Kalkstein aus, so daß das Niveau an der Gicht um 0,7 bis 0,8 Meter sinkt, giebt eine neue Schicht Kohle und Kalkstein auf und zieht jedes Mal, wenn das Feuer bis an die Gicht gestiegen, unten Kalkstein aus und füllt den Ofen nach. Bei gut geleiteter Arbeit kommt der Kalkstein nach 6 bis 8 Tagen gut gebrannt unten an. Ist der Ofen durch und durch heiß, so vermindert man die Brennmaterialmenge beim Aufgeben der folgenden Schichten. Man giebt täglich 10 bis 12 Chargen. Bei einem Ofen von 30 Cubikmeter Capacität und 7 Chargen pro Tag, welcher im Ganzen 80 Hectoliter Kohle verbraucht, chargirt man jedesmal 11 Hectoliter 43. Wenn der Theil des Ofens, wo man Kohlen aufgiebt, 2 bis 2,50 Meter Durchmesser hat, so hat die Brennmaterialschicht 0,20 bis 0,36, die Kalksteinschicht etwa 1 Meter Dicke. Von wesentlichem Einfluß auf den Brennmaterialverbrauch ist die größere oder mindere Regelmäßigkeit des Kalkausziehens, außerdem die Qualität der Kohle und des Kalksteins, dessen Größe, Feuchtigkeit und Härte. Zieht man den Kalk zu langsam aus, so kühlt sich der Ofen; braucht man einige Zeit keinen Kalk, so vermauert man die Ausziehöffnungen dicht, bedeckt die Gicht mit dichtgestampftem Kohlenklein und stampft darauf eine Schicht Kalksteinklein auf.

Bei gutem Gange fällt der Kalk weder todtgebrannt, noch ungaar aus und zeigt an der Gicht vor dem Chargiren helle Rothgluth. Beobachtet man diese nur an den Ofenwänden, während die Mitte dunkler ist, so ist zu viel Kalk auf ein Mal ausgezogen, ohne daß jedoch der Ofengang schlecht zu nennen. Dies ist der Fall, wenn die Gicht weißglühend ist und die Steine sich mit einem weißen Anfluge überziehen. Es haben alsdann Versetzungen oder Frittungen stattgefunden. Durch Aufgießen von Wasser kann man den Niedergang der gefritteten Massen befördern; auch giebt man wohl geringere Brennmaterialchargen. Nach der Beschaffenheit des gezogenen Kalks kann man auf die richtige Menge Brennmaterial schließen.

Einen in England für aschenarme Steinkohlen gebräuchlichen Ofen mit Rost stellt Fig. 977 dar. *d* Rost, auf welchem abwechselnde Lagen von Steinkohlen und Kalkstein aufgeschichtet werden, nachdem letzterer in dem Raum *B* mit der Zugangsthür *C* vorgewärmt worden (was sich aber aus S. 586 angegebenen Gründen nicht empfiehlt). *c* Deckel zur Regulirung des Zuges. *e* Ausziehöffnung. *h* Schlot. *A* Arbeitsgewölbe. Alle 6 Stunden zieht man gaaren Kalk aus. Bei aschenreicher Steinkohle entstehen leicht Sinterungen und man wendet dann besser eine Flammenfeuerung an.

Fig. 977.



*) Ausführliches über Construction und Betrieb solcher Oefen im Bull. de la soc. de l'ind. minér. 1865, Tome X, p. 563; Kalköfen nach Didier: Hütte 1857, Nr. 6 a b.

Zu **Ramsbeck** liefert ein Kalkofen (Fig. 978 und 979) bei continuirlichem Betriebe pro Tag etwa 200 preuß. Scheffel Kalk mit 45 Scheffel eingemengten Steinkohlen. *A* Ofenschacht, oben 15 Fuß 6 Zoll,

Fig. 978.

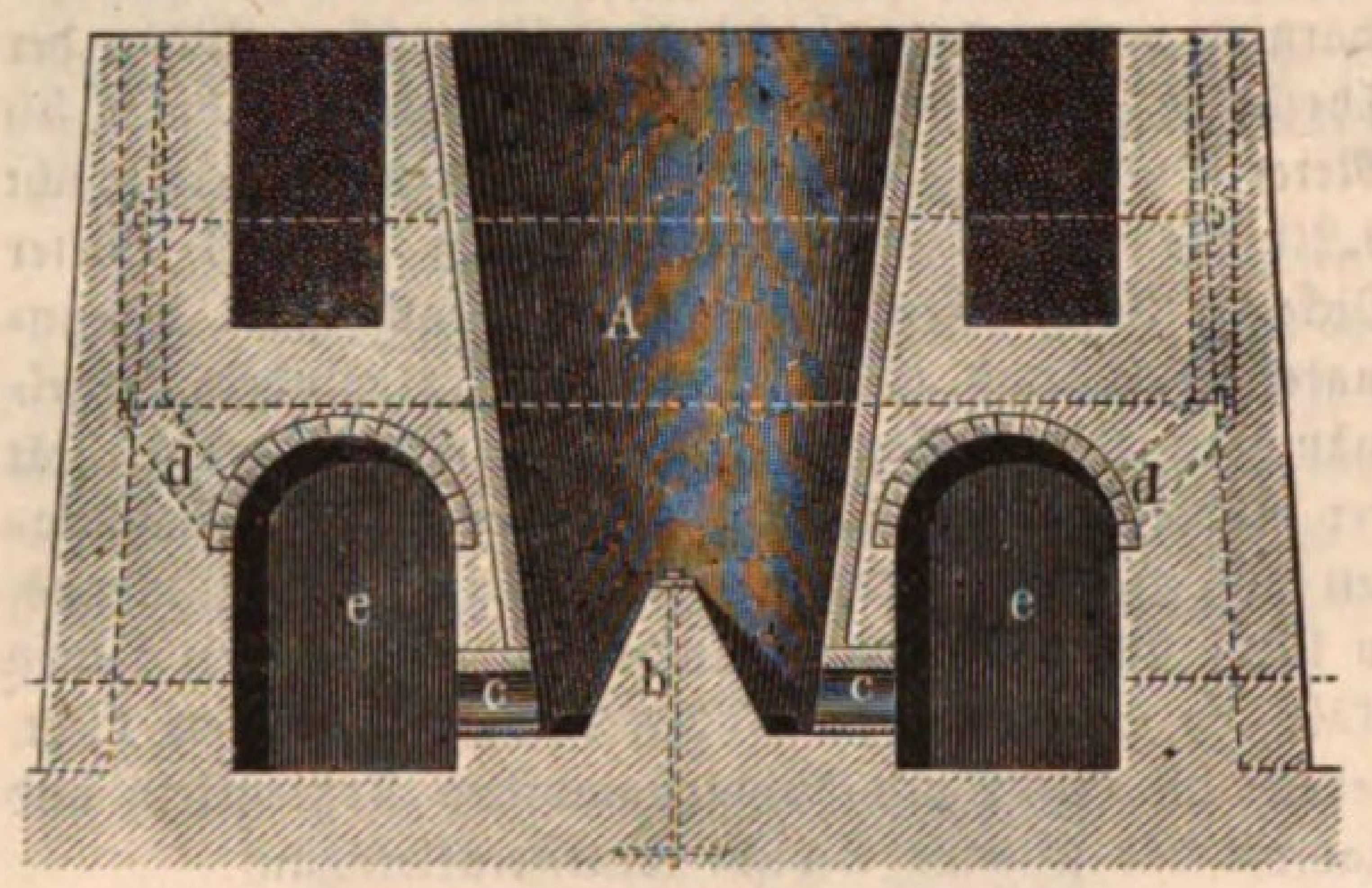
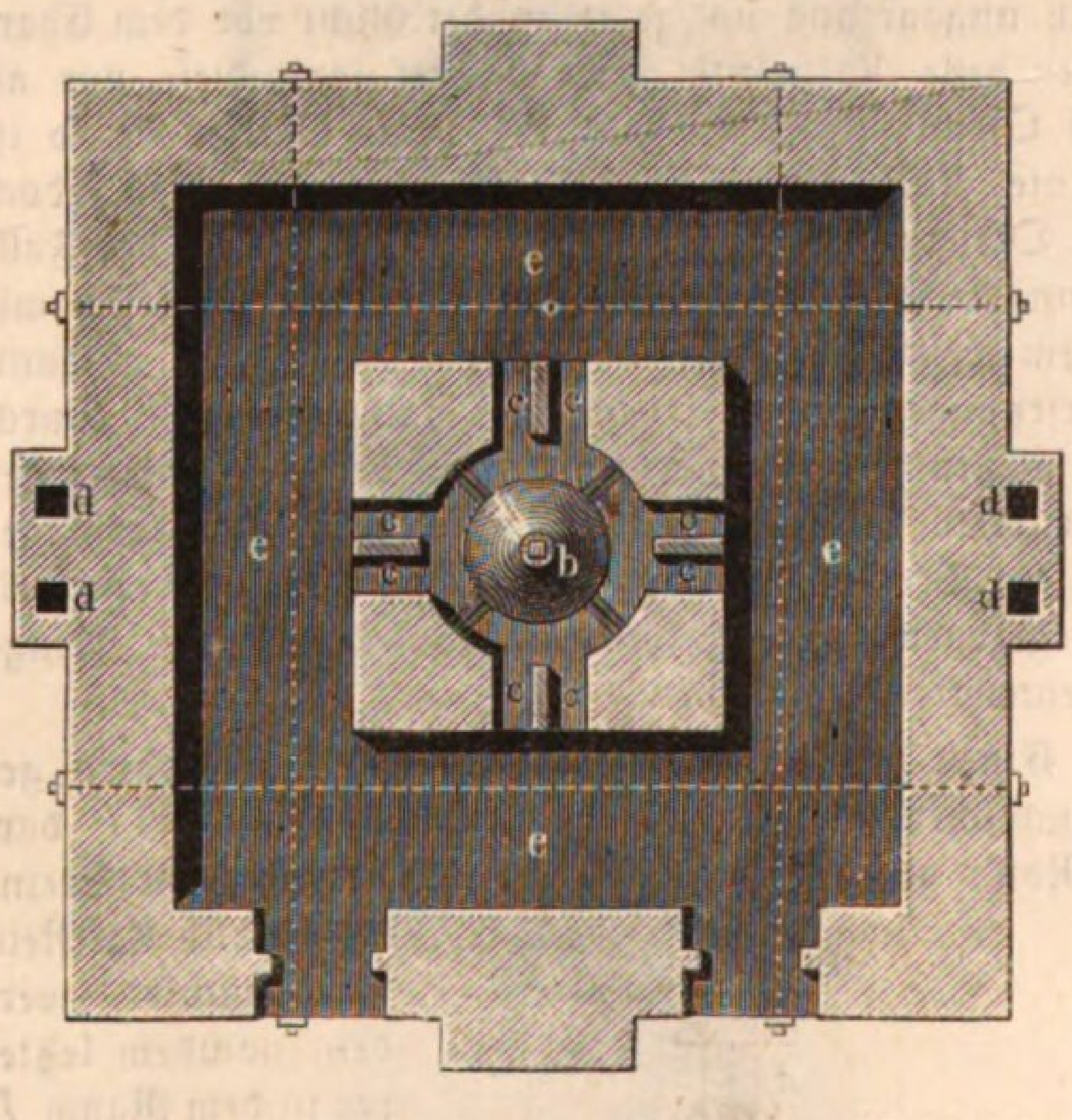


Fig. 979.



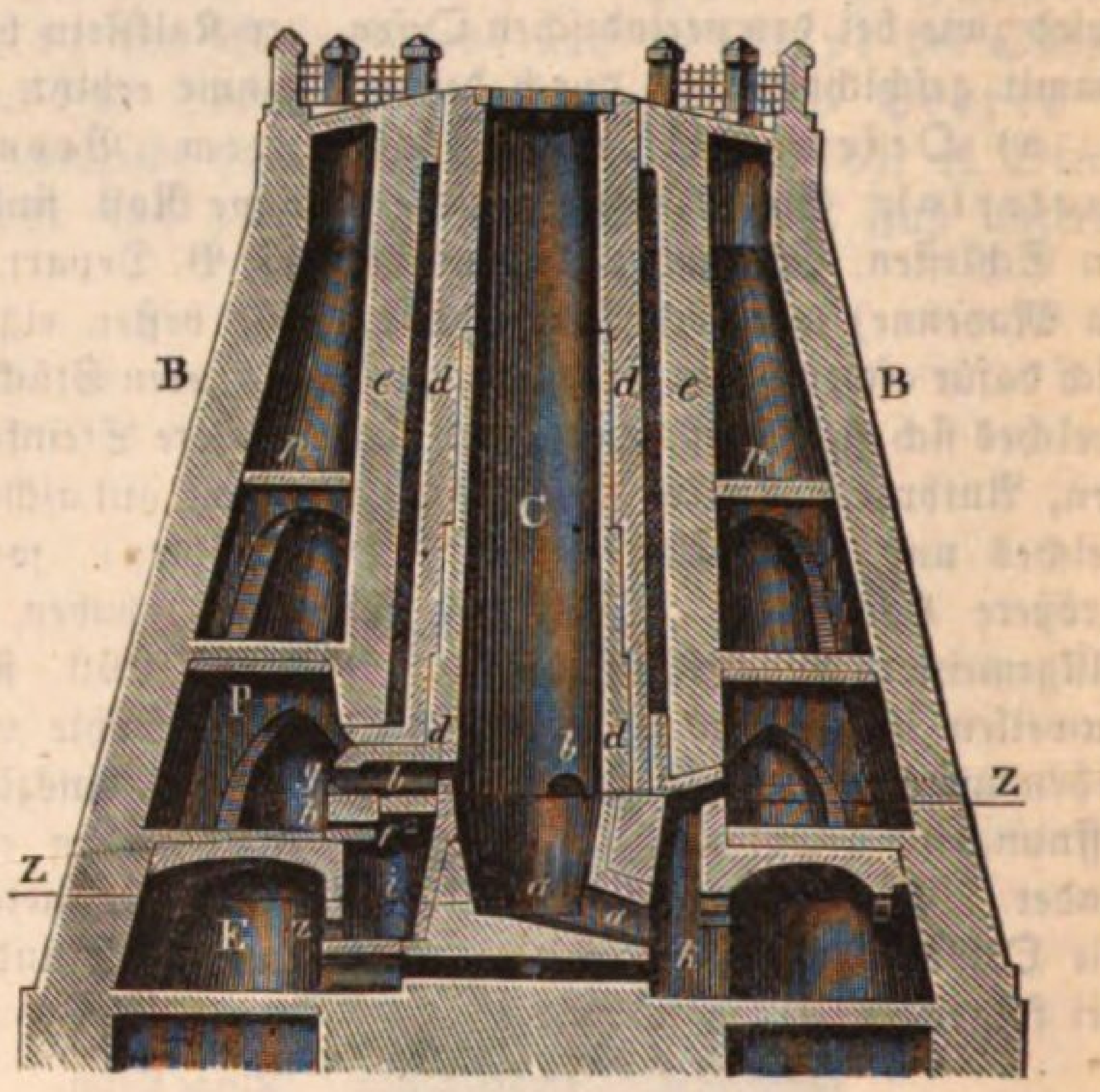
unten 9 Fuß weit und von der Sohle an 25 Fuß hoch. *b* Abrutschkegel, unten von 6 Fuß, oben von 1 Fuß Durchmesser und 5 Fuß hoch. *c* Ausziehöffnungen, 2 Fuß hoch und 20 Zoll weit. *d* Dunstlöcher, 15 Zoll Quadrat. Ganze Länge des Ofens unten 40 Fuß. *e* Bogengänge, 8 Fuß breit und 12 Fuß hoch. — Ein ähnlicher Ofen von 13 Fuß Höhe, 9 Fuß oberer und 5 Fuß unterer Weite giebt in 24 Stunden 500 Cubikfuß Kalk mit 40 Ctnr. Steinkohlen.

b) **Oefen mit Flammenfeuerung.** Diese werden besonders angewendet für flammegebendes Brennmaterial (Torf, Braunkohlen, backende Steinkohlen, Holz), welches wegen eines größeren Aschengehalts leicht Sinterungen hervorbringt oder leicht zerdrückbar ist (Torf, Braunkohlen), so daß sich dasselbe zum Einschichten nicht eignet oder sich nicht gut gleichmäßig vertheilen läßt (Holz).

Von den versuchten Constructionen (Bullet. de la soc. min. l. c. p. 575) haben sich unter anderen folgende bewährt:

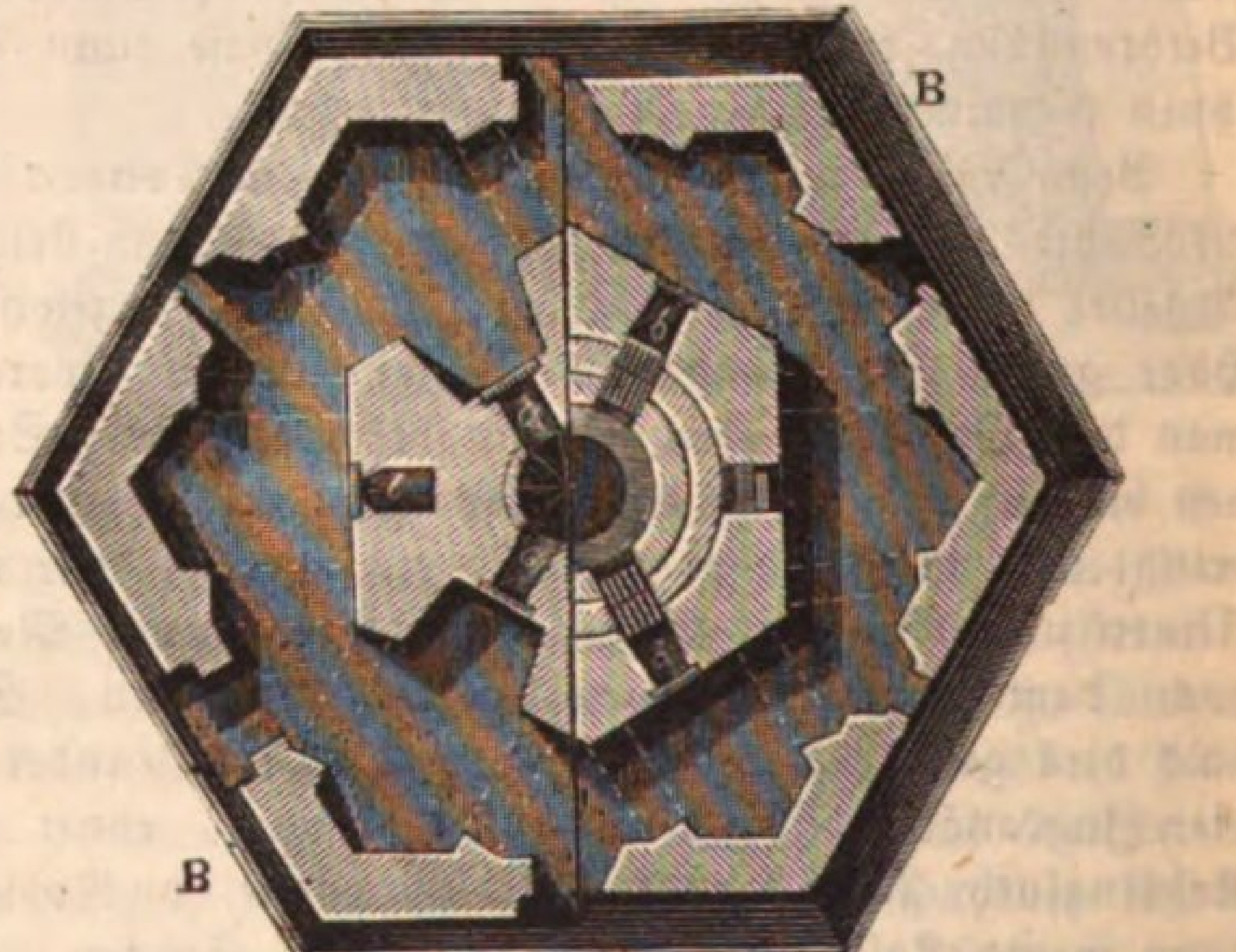
Kalkofen von Rüdersdorf (bei Berlin) für Holz- und Torffeuerung (Fig. 980 und 981). Der innere Schacht *C* besteht aus zwei Kegeln verschiedener Größe, die an ihrer Basis auf einander gestellt sind; die Höhe des Schachts vom Grunde bis an die

Fig. 980.



obere Oeffnung, die **Gicht**, beträgt 38 Fuß, seine Weite ist oben an der Gicht 6 Fuß, am weitesten Theile, von der einen Feuerung bis zur anderen, 9 Fuß, der unterste Theil bei den Abzügen hat einen Durchmesser von 6 1/2

Fig. 981.



Fuß. Die Wand *d* ist aus Mauersteinen gebaut, der innere Theil ist aber bis zu einer Höhe von 26 1/2 Fuß mit feuerfesten Steinen ausgekleidet und zwar unten, wo die Hitze am stärksten ist, mit 1 1/2 Steinen, dann weiter oben mit einem Steine und ganz oben mit nur einem halben Steine. Die Wand *d* des Ofens ist mit einer Mauer von Kalksteinen *e* umgeben, zwischen beiden läßt man aber einen Raum von einigen Zollen, der mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllt ist, theils um die Hitze besser zusammenzuhalten, theils aber auch, um den Steinen Spielraum zu lassen, da sie sich beim Erwärmen ziemlich bedeutend ausdehnen; geschähe

dieses nicht, so würde unfehlbar ein Zerreißen der Wände eintreten. Das Ganze wird durch die äußere Mauer *BB* umgeben, der zwischen dieser und *e* liegende Raum durch Gewölbe *ppp* in verschiedene Zellen getheilt, die zum Aufbewahren von Kalksteinen, Holz, Torf u. s. w. dienen. In der hier gegebenen Zeichnung sind drei Feuerungen *bb* angebracht, es giebt aber auch Oefen von größeren Dimensionen, und diese haben dann 4 bis 5 Schüröffnungen; sie werden hiernach drei-, vier- oder fünfschürige Oefen genannt. Die Feuerungen sind in gleichen Entfernungen von einander angebracht und durch ein Gewölbe von feuerfesten Steinen bedeckt. Der Rost wird aus durchlöcherten Thonplatten gebildet, die in der Mitte auf dem Boden *f* ruhen; die Oeffnungen in den Platten, durch welche die Luft aus dem Canal *h* in das Feuer gelangt, sind ca. 1 Zoll weit und 3 bis 4 Zoll lang. Bei *g* ist eine eiserne Thür angebracht, die den Feuerraum verschließt. Unter dem Roste ist der Aschenfall *i*, hier sammelt die Asche sich zuerst an und wird, nachdem dieser Raum voll geworden, durch die eiserne Thür in das Gewölbe *E* gezogen. Die Abzüge, durch welche der gebrannte Kalk aus dem Ofen geschafft wird, sind durch *a* bezeichnet, sie werden durch eiserne Thüren verschlossen, die nur geöffnet werden, wenn Kalk gezogen wird, damit keine kalte Luft in den Schacht gelange. Die Sohle des Ofens ist in der Richtung der Zuglöcher etwas geneigt, um die Fortschaffung der Steine zu erleichtern. Da der Kalk in glühendem Zustande aus dem Ofen kommt und die Hitze den Arbeitern sehr beschwerlich fallen würde, so ist der Canal *kk* angebracht, durch den die erwärmte Luft sogleich abzieht und in die Kammer *P* gelangt.

Fig. 981 zeigt einen Grundriß des Ofens, und zwar an der linken Seite in der Höhe der Abzüge nach der Linie *z* (Fig. 980) und an der rechten Seite in der Höhe der Feuerungen.

Wenn man diesen Ofen zuerst in Betrieb setzt, so füllt man den unteren Theil des Schachtes mit Kalkstein, zündet ein Feuer in den Abzügen *aa* an und unterhält es, bis der Kalk vollständig gebrannt ist; dann läßt man eine neue Menge Kalkstein in Eimern hinab, fährt damit fort, bis der Ofen ganz angefüllt ist, und errichtet dann noch einen Haufen von 3 bis 4 Fuß Höhe auf der Gicht. Die Thüren bei *a* werden lutirt, die Feuer bei *bbb* angezündet und dann regelmäßig im Gange erhalten. Sobald man sieht, daß die Steine, welche über der Feuerung liegen, gaar gebrannt sind, zieht man den untersten Theil der Beschickung aus dem Ofen; dadurch fällt der nächstliegende Theil herunter und wird durch frische Steine ersetzt. Das Brennen schreitet daher ununterbrochen fort; man braucht den Ofen nur einmal anzuheizen und erhält ihn so lange im Gange, bis er durch langen Gebrauch zerstört wird oder bis Reparaturen nothwendig werden. Ein Ofen von obigen Dimensionen liefert durchschnittlich in 12 Stunden 60 bis 72 Ctnr. Kalk. Zu 20000 Tonnen Kalk gingen z. B. 1040 Klafter Kalksteine, 212½ Klafter Holz zum Anfeuern und 2535 Klafter Torf zum Brennen.

Neuerdings wendet man auch die ringförmigen Ziegelöfen*) mit Vortheil zum Kalkbrennen an. Um die kleinen Stücke Kalk von den gröberen zu trennen, hat man wohl Kegelroste (Bd. II. S. 150, Fig. 421) oder Schweinerücken (Bd. II. S. 158, Fig. 425, 426) auf die Sohle der Oefen gelegt.

c) Oefen mit Einschichtung und mit Flammenfeuerung. Im Depart. de la Mayenne hat man Oefen (Fig. 982 und 983) von 10,6 Meter Schachthöhe, 1,6 Meter oberer, 1 Meter unterer und 2,4 Meter schmaler und 3 Meter weiter Bauchweite. *A* Ofenschacht, elliptisch, *b* zwei ansteigende Roste in ⅓ Höhe neben einander, 2,2 Meter lang und 1,1 Meter breit und mit Schürschieber *c* versehen. Höhe des Rostgewölbes 0,6 Meter, Höhe des Rostes über der Hüttensohle vorn 4,6 Meter, hinten 5,2 Meter. *d* Ausziehöffnung, 0,6 Meter hoch und 1,2 Meter über der Hüttensohle. Man giebt abwechselnde Schichten von Anthracit oder Kohks und Kalkstein und feuert auf den Rosten mit Wasen, Gesträuch, Reisig ꝛc., wobei die Feuergase in Berührung mit den entzündeten Kohks oder Anthracit verbrennen und wieder die Verbrennung der letzteren erleichtern. Man erhält ein gutes ökonomisches Resultat.

Fig. 982.

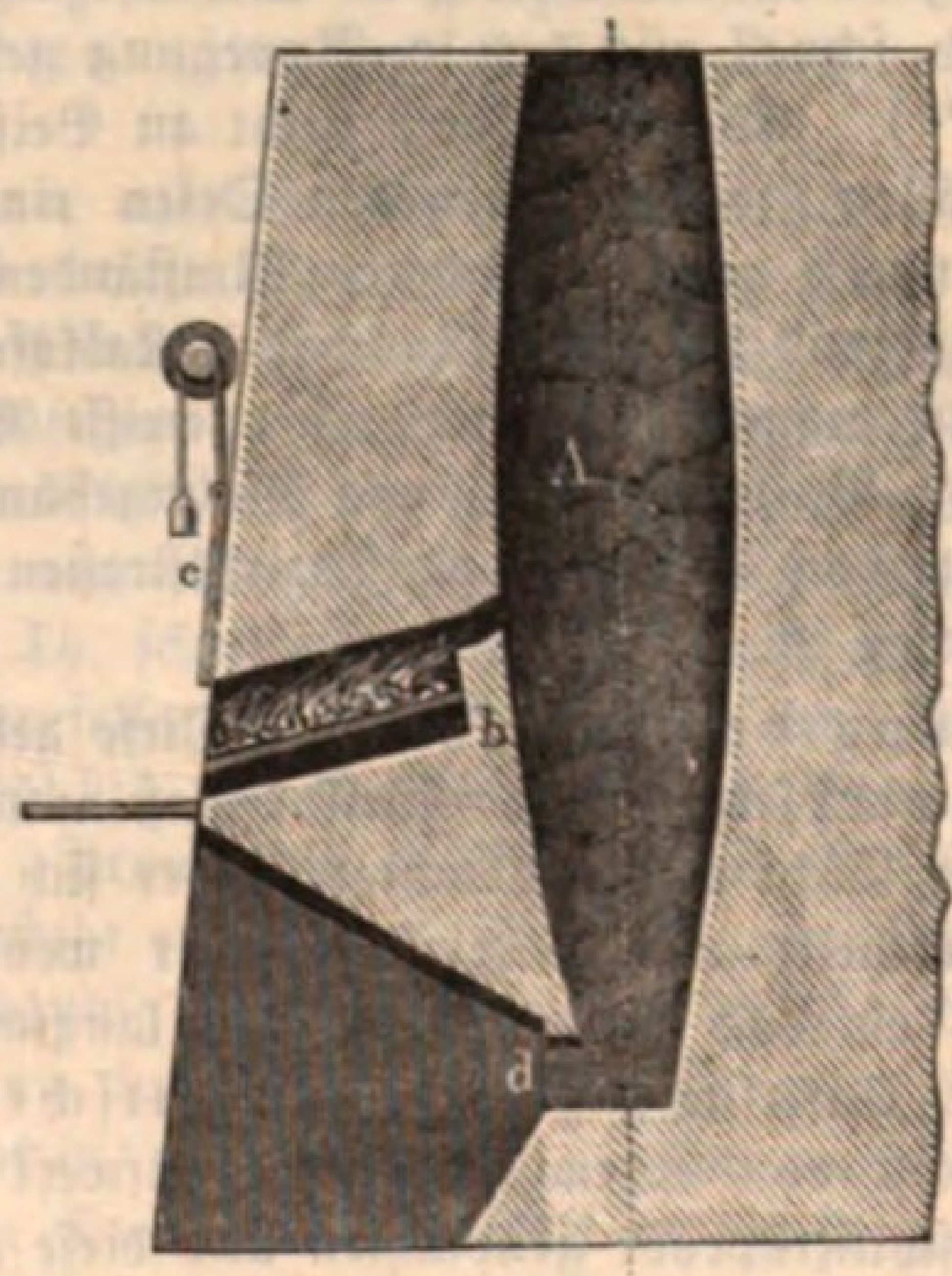
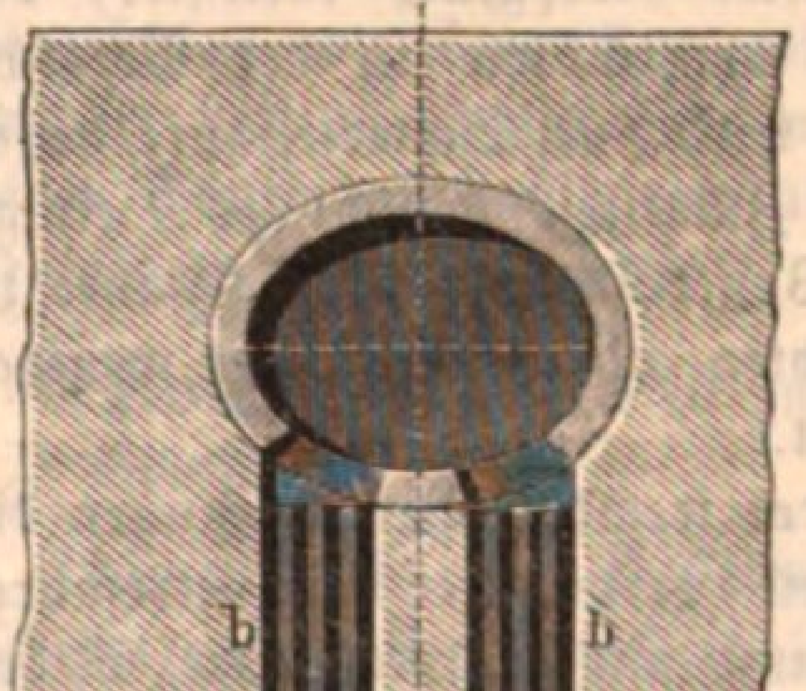


Fig. 983.



1 preuß. Tonne gebrannter Kalk = 4 Scheffel = 7 1/9 Cubikfuß = 4 Cubikfuß Kalk und 3 1/9 Cubikfuß Zwischenraum = 3⅔ bis 3⅚ Ctnr., 1 Cubikfuß bei 1,27 spec. Gew. = 78½ Pfd.

Dormey**) hat die abgehenden Kohlenoxydgas enthaltenden Gichtgase von den Kalköfen zur Heizung

*) Erbkam's Zeitschr. f. Bauwesen. 1860, S. 527.
**) Polyt. Centralbl. 1861, S. 1606.

von Dampfkesseln benutzt und Lacanu*) behuf Darstellung von Leuchtgas die Gasretorten mit dem gebrannten noch weißglühenden Kalk in Berührung gebracht. Die in Kalköfen entwickelte Kohlensäure hat man zu verschiedenen Zwecken nutzbar gemacht, z. B. zur Darstellung von Bleiweiß, doppelt kohlensaurem Kali (S. 528) 2c. Wenngleich den Kalköfen massenhaft Kohlensäure entsteigt, so erleidet doch die Luft weder in der Nähe, noch in weiterem Umkreise eine nachtheilige Verunreinigung, indem das aufsteigende sehr heiße Gasgemenge bei ruhigem Wetter schnell in die Höhe steigt und bei windigem Wetter zur Seite getrieben sich schnell mit der in Bewegung gesetzten Luft vermischt**). Es fehlt jedoch nicht an Beispielen von Unglücksfällen, welche neben den Oefen eingeschlafene Arbeiter unter ganz besonderen Umständen betrafen. Sehr belästigend kann der Rauch der Kalköfen werden, weshalb in manchen Staaten eine gewisse Entfernung derselben (z. B. 10 Ruthen) von Wohngebäuden, sowie 20 Ruthen von Staats- und Bezirksstraßen polizeilich vorgeschrieben ist.

Prüfung des Aetzkalks. Diese geschieht entweder empirisch auf die Weise, daß man denselben mit Wasser löscht und beobachtet, ob er sich mehr oder weniger zertheilt und dabei viel oder wenig Wärme entwickelt, ob das Löschen rasch oder langsam geht 2c.

Behuf Untersuchung auf analytischem Wege muß zunächst von einem größeren Haufwerk eine richtige Durchschnittsprobe genommen und diese gegen Einwirkung der Luft gut verwahrt werden. Zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure zusammen wird 1 Grm. bei lebhafter Rothgluth calcinirt, die Kohlensäure allein dann ähnlich wie in der Potasche (S. 522) ermittelt, nur wird statt Schwefelsäure besser Salzsäure genommen. Zuweilen genügt es, einige Gramm Kalk erst mit Wasser, dann mit Salzsäure zu übergießen und zu beobachten, ob ein mehr oder weniger lebhaftes Brausen entsteht.

Behuf Bestimmung der fremden Beimengungen digerirt man 3 Grm. mit verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure wieder auf und filtrirt, wobei Quarz und Kieselsäure von zersetztem Silicat zurückbleiben, nach dem Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen mittelst der Loupe zu unterscheiden. Das saure Filtrat wird zur Trockne gedampft, die Masse auf 180° C. bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe erhitzt und mit einer heißen gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak behandelt, wobei Thonerde und Eisenoxyd zurückbleiben, die man zusammen wägt und ihre relativen Mengen nach dem mehr oder weniger röthlichen Ansehn tarirt. Nachdem aus dem ammoniakalischen Filtrat die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt und abfiltrirt ist, schlägt man aus dem Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron nieder. Die Kalkerde wird aus der Differenz bestimmt oder gewogen.

Anwendung des Aetzkalks. Derselbe findet eine vielfache Anwendung, hauptsächlich zur Bereitung von Mörtel (siehe Schluß dieses Artikels), Aetzalkalien (S. 460), Seife, in chemischen Fabriken zur Darstellung von Chlorkalk (I. 1353), Ammoniak (I. 517), zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, in Sodafabriken zur Zersetzung des Glaubersalzes, in der Gerberei zur Enthaarung und Vorbereitung der Häute (II. 1242), in der Bleicherei zum Bleichen der Baumwollengewebe (I. 1031), in der Färberei zur Zurichtung der Indigoküpen (II. 785), zur Raffination des Zuckers, zum Einkälken des Getreides, zur Glasbereitung, bei der Fabrikation der Stearin- und Palmitinkerzen, von Alaun aus Kryolith (I. 120), von kohlensaurem Kali aus Feldspath (III. 520), bei metallurgischen Processen auf trocknem und nassem Wege, in chemischen Laboratorien, als das feuerfesteste Tiegelmaterial zum Schmelzen von Platin, wegen seiner starken Phosphorescenz zum Drümmond'schen Kalklicht, als Polirmittel (Wiener Kalk), zu Kitten u. dgl. m. Ungeheure Quantitäten Aetzkalk werden in vielen Gegenden zum Kalken des Bodens angewendet, wobei magnesiahaltige Kalke als schädlich für die Vegetabilien erkannt sind. Eine sehr rationelle Methode dieses Kalkens der Felder findet im Departement de la Mayenne in Frankreich Statt*).

Die Kalkmilch dient außer als Fällungsmittel zum Weißmachen der Stuben; den dadurch entstandenen Dunst vertreibt man am besten durch Essigräucherungen oder Verbrennen von Schwefel. Auf mit Kalkmilch überzogenen Wänden wird der Farbenanstrich, z. B. Berlinerblau, Mineralblau 2c. vom Aetzkalk leicht zersetzt. Man vermeidet dies dadurch, daß man die Wand mit in saurer Milch verdünntem weißen präparirten Thon oder auch mit Mineralweiß überstreicht. Das Abfärben benimmt man den Wänden durch nachheriges Ueberstreichen mit dünnem Leimwasser oder besser mit süßer Milch.

Kalksalze. Der Kalk giebt mit Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure leichtlösliche Salze, dagegen in Wasser schwer- oder unlösliche mit Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsäure 2c., sämmtlich durch stark verdünnte Salpeter- oder Salzsäure löslich oder zersetzbar.

Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ammoniak geben keine Fällung, Aetzkali und Aetznatron nur in concentrirten Lösungen, wieder auflöslich in Wasser; Schwefelkalium und Schwefelnatrium fällen namentlich beim Kochen Kalkhydrat, im Ueberschusse des Kalksalzes auflöslich. Schwefelsäure und schwefelsaures Natron geben in concentrirten Lösungen sofort einen weißen Niederschlag von wasserhaltigem schwefelsauren Kalk, in viel Wasser und Säuren löslich, unlöslich in Alkohol. Organische Säuren vermehren die Löslichkeit. In verdünnterer Lösung fällt erst nach längerem Stehen schwefelsaurer Kalk und in sehr verdünnten nur bei Zusatz von Alko-

*) Gén. industr. Dec. 1858, p. 302.

**) Eulenberg, Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen. 1865, S. 82.

*) Bulletin de l'industr. minérale. Paris, Tom. X, 4 livr., p. 511. 1865.

hol. Durch längere Digestion mit kohlensaurem Ammoniak oder doppelt kohlensauren Alkalien wird der schwefelsaure Kalk völlig zerlegt. Unterschwefligsaures Natron und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen nicht (Unterschied von Baryterde), wohl aber eine wäßrige Lösung von arseniger Säure bei überschüssigem Ammoniak (Unterschied von Baryt- und Strontianerde). Oxalsaures Ammoniak, das charakteristischste Reagens, giebt je nach der Concentration der Kalklösung sogleich oder nach einiger Zeit einen weißen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk ($2\,CaO . C_4O_6 + 2$ aq. oder 6 aq.), leichtlöslich in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und Oxalsäure.

Weingeist- und Gasflamme werden gelbroth gefärbt; im Spectralapparat zeigen sich charakteristische grüne und orangegelbe Linien. Während Baryt- und Strontianverbindungen im Oehr des Platindrahtes mit Soda vollkommen zusammenschmelzen, so giebt Kalk damit keine völlig geschmolzene Perle, durch welche Reaction kleine Mengen Kalk in Salzen oder Mineralien des Baryts und Strontians zu entdecken sind.

Zur Unterscheidung von Baryt, Strontian und Kalk fügt man zur salzsauren möglichst concentrirten Lösung Gipssolution. Entsteht nach 5 bis 10 Minuten keine Trübung, so hat man Kalk, wenn nach einiger Zeit, Strontian und wenn sogleich, Baryt. Im letzteren Falle können neben Baryt auch Strontian und Kalk vorhanden sein. Um sie neben einander zu erkennen, dampft man die salzsaure Lösung zur Trockne und zieht aus der trocknen Masse durch Digestion mit starkem Alkohol Chlorstrontium und Chlorcalcium aus, während Chlorbarium ungelöst bleibt. Man filtrirt, fällt aus dem Filtrat durch Kieselfluorwasserstoffsäure (I. 711) die etwa noch in Lösung vorhandene geringe Barytmenge aus, läßt einige Zeit stehen, filtrirt, fällt aus dem Filtrat Strontian und Kalk mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt nach einiger Zeit ab, wäscht mit schwachem Weingeist aus, kocht den Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt die entstandenen kohlensauren Salze ab, löst sie in Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fügt schwefelsaures Natron oder Kali hinzu. Entsteht sogleich oder doch innerhalb einer halben Stunde ein weißer Niederschlag, so deutet dies auf Strontian. Man filtrirt denselben nach einigem Stehen ab und weist im Filtrat durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak Kalk nach. Magnesia wird unter diesen Umständen überall nicht gefällt.

Um in einem zuweilen vorkommenden Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd, Baryt, Strontian und Kalk mit noch anderen unlöslichen Substanzen (Chlorblei, Chlorsilber, phosphorsaurem Kalk, Quarz ꝛc.) die Bestandtheile neben einander nachzuweisen, zieht man zunächst durch wiederholtes Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammoniak das schwefelsaure Bleioxyd aus und erkennt im Filtrat Schwefelsäure durch Chlorbarium, Blei durch Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenes Chlor durch Silbersalz. Bei Anwesenheit von Chlorsilber zieht man den Rückstand vom essigsauren Ammoniak wiederholt mit Cyankalium und Wasser bei gelinder Wärme aus, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Silber durch Schwefelammonium. Der gebliebene Rückstand wird mit 2 Th. Soda, 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Salpeter im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit heißem Wasser vollständig ausgelaugt, filtrirt und im Filtrat Schwefelsäure durch Chlorbarium, Phosphor- und Arsensäure durch Molybdänsäure und Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure zur Trockne nachgewiesen. Die im Rückstande gebliebenen kohlensauren Salze löst man in Salzsäure und erkennt darin Baryt, Strontian und Kalk in oben angegebener Weise.

Nach einer anderen Methode lassen sich schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk, welche man zur Erkennung der drei Erden wohl absichtlich aus salzsaurer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure und Weingeist ausfällt, auf die Weise untersuchen, daß man die Sulfate mit einer Lösung von 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. schwefelsaurem Kali kocht und das Ungelöste (schwefelsaurer Baryt, kohlensaure Strontian- und Kalkerde) bis zum Aufhören der alkalischen Reaction auswäscht. Braust der Rückstand mit Salzsäure gar nicht, so besteht er nur aus schwefelsaurem Baryt; löst er sich vollständig unter Brausen, so ist kein Baryt anwesend, wenn nur theilweise unter Brausen, so können alle drei Erden vorhanden sein. Zur weiteren Nachweisung von Strontian und Kalk in der salzsauren Lösung dampft man diese zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf und versetzt etwa $^3/_4$ vom Volum der Lösung mit Gipslösung, welche nach einiger Zeit einen Niederschlag von Strontian giebt. In dem übrigen $^1/_4$ Vol. der Lösung schlägt eine wäßrige Lösung von arseniger Säure bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak arsenigsaure Kalkerde nieder.

Chlorcalcium, $CaCl$ mit 36,1 Calcium und 63,9 Chlor.

Eigenschaften. Dasselbe kommt in wasserfreiem geschmolzenen und in wasserhaltigem krystallisirten Zustande als $CaCl + 6$ aq. vor. Letzteres schießt aus einer heißen concentrirten Lösung beim Erkalten in großen regulären, oft gestreiften sechsseitigen Säulen an, schmilzt noch unter 100° C., entläßt über Schwefelsäure im Vacuum 4 Aeq. Wasser, ebenso beim Erhitzen auf 200° C. Bei stärkerem Erhitzen (etwas über dunkle Rothgluth) kommt die Masse völlig zum Schmelzen, alles Wasser geht weg und man erhält das Salz in Gestalt eines farblosen oder gefärbten, durchscheinend krystallinischen Kuchens, wenn man die Schmelze auf eine Platte ausgießt. Bei dieser Schmelzung verflüchtigt sich Chlormetall und außerdem etwas Salzsäure. Wegen der Begierde Wasser anzuziehen und zu zerfließen, muß der in Stücke zerbrochene Kuchen sorgfältig in gut schließbaren Gläsern aufbewahrt werden. Während das wasserhaltige Salz zur Darstellung von Kältemischungen benutzt wird, löst sich das geschmolzene im Wasser unter beträchtlicher Erhitzung. Das Salz von bittersalzigem Geschmack ist löslich in wasserfreiem Zustande in

1,58 Th. Wasser von	10,2°
1,35 „ „ „	20
0,83 „ „ „	40
0,72 „ „ „	60

Die kaltgesättigte Lösung enthält bei 12,5° an 53,8 Proc. Salz. Das krystallisirte Salz ist löslich in 0,5 Th. Wasser von 0°, in 0,25 Th. bei 15° und in jedem Verhältniß in heißem Wasser.

Nach Legrand haben verschieden gesättigte Lösungen nachstehende Siedpunkte:

In 100 Th. Wasser

Th. Chlorcalcium.	Siedpunkt.
10	101° C.
50	112
75	121
100	128
150	144
200	158
250	168
300	176
325	180

Leichtlöslich in Alkohol unter Entwicklung von Wärme; 1 Th. Salz löst sich in 0,7 Th. siedenden Alkohols.

Darstellung. Das Chlorcalcium entsteht beim Erhitzen von Kalkerde in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, ferner durch Auflösen von reinem Marmor in Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes in einem bedeckten Tiegel mit etwas Salmiak, um ein Alkalischwerden zu verhüten. Bei einem Eisen- und Mangangehalt des kohlensauren Kalks löst man denselben bis zur schwach sauren Reaction in Salzsäure, oxydirt durch Zusatz von Chlorwasser, bis die Lösung schwach danach riecht, Eisen und Mangan (bei Anwendung von Aetzkalk sind diese Metalle schon als Oxyde vorhanden) und fällt dieselben neben Magnesia durch Digeriren mit Kalkmilch, bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Man filtrirt und neutralisirt das basisches Chlorcalcium, $3\,CaO\,.\,CaCl + 16\,HO$, enthaltende Filtrat durch Salzsäure. Auch Chlorkalk kann man in ähnlicher Weise verwenden, sowie das bei der Ammoniakbereitung (I. 513) als Nebenproduct erfolgende basische Chlorcalcium mit Wasser auslaugen und die alkalisch reagirende Lösung mit Salzsäure neutralisiren. Beim Abdampfen der Lösung läßt sich dann je nach Erforderniß wasserhaltiges oder wasserfreies Salz darstellen.

Zur Erzeugung von als Reagens anzuwendendem Chlorcalcium trägt man in mit 6 Th. Wasser verdünnte rohe Salzsäure Marmor oder Kreide, bis ein Theil davon ungelöst bleibt, setzt etwas Kalkhydrat und so lange Schwefelwasserstoffwasser (zur Fällung von Eisen) hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium keine Veränderung mehr erleidet. Nachdem man 12 Stunden bei Luftabschluß in gelinder Wärme hat stehen lassen, wird filtrirt, genau neutralisirt, durch Abdampfen concentrirt, zur Krystallisation gebracht und 1 Th. der abgetropften Krystalle in 5 Th. Wasser gelöst.

Prüfung. Für die meisten Verwendungen genügt das Salz des Handels; das als Reagens anzuwendende muß vollständig neutral sein, darf mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammoniak entbinden und durch Schwefelammonium nicht gefärbt werden (Eisen). Einen vom angewendeten Kalk herrührenden Gehalt an Thonerde und Kieselsäure weist man auf die Weise nach, daß man aus der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung das Chlor durch salpetersaures Silber ausfällt, filtrirt, die saure Flüssigkeit zur Trockne dampft, den Rückstand auf 180° C. erhitzt und mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak wieder aufnimmt, wobei reines Chlorcalcium keinen Rückstand (Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure) hinterläßt.

Anwendung. Man verwendet das wasserfreie Chlorcalcium hauptsächlich zum Trocknen von Gasen*) in von denselben durchstrichenen Röhren (Ammoniakgas wird von Chlorcalcium absorbirt), zum Trockenerhalten oder Austrocknen von Substanzen in mit Chlorcalcium versehenen verschlossenen Gefäßen, sog. Exsiccatoren, zur Darstellung von absolutem Alkohol (I. 138) und Aether (I. 3), zur Aufnahme von Wasser bei der Elementaranalyse (III. 156), zur Herstellung höherer constanter Siedetemperaturen in Wasserbädern. Das wasserhaltige Chlorcalcium wird zu Kältemischungen und als Reagens benutzt, und zwar ähnlich wie Chlorbarium als Gruppentrennungsmittel für Säuren, ferner zur Fällung des Fluors in einer neutralen Lösung. Dasselbe ist auch zur Löschung von Feuersbrünsten empfohlen, indem dasselbe schmilzt und auf dem Brennstoff einen unzersetzbaren Ueberzug bildet, während andere Körper, wie Alaun, Eisenvitriol rc. zu Pulver zerfallen.

Jodcalcium, CaJ mit 13,7 Calcium und 86,3 Jod.

Eigenschaften. Schießt aus concentrirter wäßriger Lösung in wasserhaltigen Nadeln an. Beim Abdampfen der Lösung zur Trockne entsteht eine weiße zerfließliche schmelzbare Masse, welche beim Schmelzen unter Luftzutritt unter Entweichen von Jod in Kalk übergeht. 1 Th. des wasserfreien Salzes löst sich nach Kremers in

0,52 Th. Wasser von	0°
0,49 „ „ „	20
0,44 „ „ „	40
0,35 „ „ „	43
0,23 „ „ „	92

Das specifische Gewicht einer wäßrigen Lösung entspricht bei 19,5° einem Procentgehalt an wasserfreiem Salz von:

1,1854 spec. Gew.	24,3 Proc.
1,3786 „ „	52,7 „
1,5558 „ „	82,4 „
1,6845 „ „	106,6 „
2,0065 „ „	190,4 „

Löslich in absolutem Alkohol.

Darstellung. Verschiedene Darstellungsmethoden sind bereits beim Jodkalium (S. 496) angegeben. Nach Wagner kann man die Darstellung desselben mit derjenigen von arsensaurem Natron vereinigen, indem man

*) Fresenius, Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen trockne, feuchte und kohlensäurehaltige Luft in Fresenius' Zeitschr. Jahrg. 4, S. 177.

Jod in ein Gemenge von arseniger Säure mit Kalkmilch einträgt, so lange sich dasselbe noch löst ($AsO_3 + 5 CaO . HO + 2 J = 3 CaO . AsO_5 + 2 CaJ + 5 HO$). Durch Kochen des unlöslichen Kalkarseniats mit kohlensaurem Natron erhält man arsensaures Natron. Da Jodcalcium durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, so muß das Eindampfen der Lösung unter Luftausschluß geschehen.

Anwendung. In der Photographie.

Bromcalcium, CaBr mit 20 Calcium und 80 Brom.

Eigenschaften. Beim Eindampfen der Lösung entsteht eine weiße, sehr zerfließliche Masse, welche bei hoher Temperatur unter theilweiser Abgabe von Brom schmilzt. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Nach Kremers ist 1 Th. des wasserfreien Salzes löslich in

0,80	Th.	Wasser	von	0°
0,70	„	„	„	20
0,48	„	„	„	40
0,36	„	„	„	60
0,32	„	„	„	105

Eine wäßrige Lösung enthält bei 19,5° und

1,1386	spec.	Gew.	17,65	Proc.	Salz
1,2660	„	„	35,43	„	„
1,3983	„	„	55,91	„	„
1,5214	„	„	77,04	„	„
1,6517	„	„	102,56	„	„

Darstellung. Durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure (I. 1126) mit Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk; durch Einwirkenlassen von 12,5 Th. Brom auf 1 Th. Phosphor, ähnlich wie von Jod auf Phosphor behuf der Jodkaliumbereitung (S. 497), Neutralisiren der Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit mit Aetzkalk, Abfiltriren des phosphorsauren Kalks und Eindampfen des Filtrats; Zersetzung von Eisenbromürbromid, ähnlich wie die analoge Jodverbindung behuf Darstellung von Jodkalium (S. 496) gebildet, und Zersetzung durch Kalkhydrat. — Wendler schlägt vor, Bromcalcium nach Wagner's Methode mittelst schwefligsauren Kalks (s. Jodkalium S. 497) darzustellen. — Als beste Methode wird von Henner und Hohenhauser (Dingler's Journ. 173, 360) folgende empfohlen: Man schüttelt in einem großen Ballon Kalkmilch mit 100 bis 200 Grm. Brom, wobei letzteres fast augenblicklich verschwindet, so daß sich die Flüssigkeit nach einem Zusatze von ½ Kilogr. Brom in kaum 10 Minuten entfärbt, wenn noch Kalkmilch im Ueberschuß vorhanden. Man filtrirt, wäscht den Rückstand von Kalkhydrat und bromsaurem Kalk gut aus, dampft die Flüssigkeit ein, bis sich Krystalle auszuscheiden anfangen, und setzt dann Alkohol von 90 Proc. zu, wodurch sich vorhandener bromsaurer Kalk ausscheidet, während Bromcalcium in Lösung bleibt. Man destillirt den Alkohol ab und dampft die Lösung ein.

Anwendung. In der Photographie.

Fluorcalcium, CaFl mit 51,28 Calcium und 48,72 Fluor.

Vorkommen und Eigenschaften. Dasselbe findet sich — außer in manchen Wässern (Karlsbad), in der Mutterlauge des Seewassers, im Harn, in der Milch, im Schmelz der Zähne rc. — hauptsächlich als das Mineral Flußspath (Liparit), bald in Würfeln und Octaedern krystallisirt, bald derb und häufig als Begleiter von Erzen fast immer auf Gängen. Spec. Gew. 3,1 bis 3,2, Härte 4, spröde, Bruch selten wahrnehmbar, meist von schön gelben, blauen, grünen und rothen Farben, phosphorescirt oft mit grünlichem Schein beim Erhitzen, decrepitirt meist, schmilzt vor dem Löthrohr zur Kugel und färbt die Flamme roth, löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz, nur bei Uebersättigung damit trüben sich die Gläser; schmilzt mit Soda, Gips, Schwerspath und Cölestin zu einer klaren, unter der Abkühlung trüben Perle, giebt mit Phosphorsalz geschmolzen glasätzende Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, desgleichen mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt (II. 13, 91), während derselbe von Salzsäure nur wenig aufgelöst wird. Kochendes Wasser löst feingepulverten Flußspath merklich auf, weit weniger kaltes (26923 Th. von 15,5°). Kohlensaures Kali und Natron zersetzen Flußspath auf trocknem Wege, dagegen Kali- und Natronhydrat weder auf trocknem noch auf nassem Wege. Die dichten Abarten können mit Schwerspath, Apatit, Feldstein, Chalcedon und Skapolit verwechselt werden; die drei letzteren ritzen aber Glas, Schwerspath hat 4,3 bis 4,7 Härte und giebt mit Soda Hepar; Apatit ist in Salzsäure und Salpetersäure viel leichter löslich, hat Härte = 5 und ritzt Fluß. Große Mengen Flußspath für hüttenmännische Zwecke liefert die Flußgrube bei Stolberg am Harz; im Jahre 1865 z. B. betrug die Production 90958 Ctnr.

Der Flußspath ist nur selten rein, sondern enthält häufig Quarz, Thon, kohlensauren und schwefelsauren Kalk, Schwerspath und zuweilen Schwefelmetalle*).

Anwendung. Der Flußspath dient zur Bereitung der Fluorverbindungen, zum Aetzen des Glases (II. 1391), wegen seiner Schmelzbarkeit als basischer Zuschlag bei hüttenmännischen Processen (z. B. beim Eisenerzschmelzen, II. 162, beim Kupferschieferschmelzen im Mansfeldschen), namentlich bei quarzreichen Erzen, deren Kieselgehalt sowohl vom Kalk als vom Fluor als flüchtiges Fluorsilicium gebunden wird; ferner wendet man ihn an für docimastische Zwecke (in möglichst reinen, von Quarz und Schwefelmetallen freien Stücken), zur Emaillebereitung (II. 504), in chemischen Laboratorien zur Darstellung von Flußsäure (II. 1391) behuf Aufschließens von alkalihaltigen Silicaten, sowie der als Reagens, z. B. auf Kali- und Barytsalze dienenden Kieselfluorwasserstoffsäure (II. 1391). Auch verarbeitet man den Flußspath zu den verschiedenartigsten Luxusgegenständen, als: Ringsteinen, Vasen, Säulen, Leuchtern, Schalen u. dgl. m.

Schwefelcalcium. Calcium vereinigt sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen, von denen nur das Einfachschwefelcalcium, CaS mit 55,5 Calcium und 44,5 Schwefel, einige technische Anwendung findet.

*) Analysirverfahren für Flußspath: Rivot-Remelé, Analyt. Mineralchemie I. 458; II. 365; Wöhler's Mineral-Analyse. 1861, S. 122.

Eigenschaften. Das Einfachschwefelcalcium ist eine erdige weiße Substanz mit einem Stich ins Gelbliche, nach dem Bestrahlen im Sonnenlichte im Dunkeln leuchtend. Wird nach Pelouze von Wasser nur in äußerst geringer Menge aufgenommen; bei langer Einwirkung von Wasser, namentlich bei anhaltendem Kochen bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Calciumsulfhydrat (CaS . HS), welches durch Einwirkung von Kalk nicht in Calciumsulfür übergeht, sich beim Eintrocknen aber in Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium und Kalkhydrat zerlegt.

Darstellung. Man glüht 7 Th. entwässerten Gips mit 3 Th. Holz- oder besser Steinkohle unter Luftabschluß, oder einen Teig von 1 Th. gebranntem Gips, 1 Th. Kohlenpulver und $\frac{1}{2}$ Th. Roggenmehl zwischen Kohle. Für pharmaceutische Zwecke zur Darstellung von Kalkschwefelleber (Hepar sulfuris calcaretum, Calcaria sulfurata), einem Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, erhitzt man ein inniges Gemenge von gelöschtem Kalk mit dem gleichen oder halben Gewicht gepulvertem Schwefel bis zum Glühen und glüht dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang, worauf eine grauweiße, röthliche oder gelbliche Masse erfolgt, welche mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt und sich in 480 Th. Wasser von 18,75° C. löst. Das Sulfhydrat erhält man auch beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch dünnen Kalkbrei bis zum Entstehen einer blaugrauen Farbe. — Schwefelcalcium zur Darstellung von Schwefelwasserstoffgas erzeugt Reinsch*) durch Mengen von 1 ungebranntem und $\frac{1}{4}$ gebranntem Gips mit $\frac{1}{3}$ Steinkohlenpulver (vom Gips), Anmengen zum steifen Brei, Formen zu 105 M. M. langen, 52 M. M. breiten und 39 M. M. dicken Stücken, Bestreuen mit Steinkohlenpulver, Trocknen, zweistündiges Glühen im stark ziehenden Windofen, mit Kohks geschichtet, Zerbrechen der erkalteten Masse in nußgroße Stücke und Aufbewahren in gut schließenden Gläsern.

Anwendung. Die Kalkschwefelleber dient als Arzneimittel und zur Hahnemann'schen Weinprobe, um eine Weinverfälschung durch Bleizucker aufzufinden, welcher schlechten sauren Weinen einen süßen, angenehmen, etwas zusammenziehenden Geschmack giebt. Man schüttelt nach Hahnemann 2 Quentchen Schwefelcalcium und 7 Quentchen feingeriebenen Weinstein mit 1 Pfd. lauwarmem Wasser, läßt klären und gießt von der klaren Flüssigkeit 1 Eßlöffel voll in etwa 6 Loth Wein. Ist Blei vorhanden, so entstehen bräunliche oder schwarze Wolken. Während die Weinsteinsäure des Liquors die Fällung des Eisens verhindert, verbindet sich dessen Schwefelwasserstoffgasgehalt mit dem Blei. Rothe Weine werden zuvor dadurch entfärbt, daß man sie mit gleichen Theilen Milch mischt und filtrirt, wobei sie klar durchlaufen. Ein zufälliger Kupfergehalt des Weins erzeugt ähnliche Reactionen wie Blei; eine in den Wein hineingehaltene blanke Messerklinge überzieht sich dann aber mit rothem Kupfer.

Das Calciumsulfhydrat ist ein äußerst kräftiges Enthaarungsmittel und wohl zum Gerben empfohlen. Auch dient dasselbe, mit verdünnter Salzsäure übergossen, zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

*) Neues Jahrb. f. Pharmacie 25, 27.

Kohlensaurer Kalk, $CaO . CO_2$ oder $CaCO_3$ mit 56 Kalk und 44 Kohlensäure.

Vorkommen. Derselbe findet sich in der Natur sehr verbreitet und von verschiedenem Grade der Reinheit, und zwar im Mineralreiche als: Kalkspath, im rhomboedrischen System krystallisirender kohlensaurer Kalk und in allen Formationen, drusig, stänglig, schalig und derb vorkommend; wasserhelle Spaltungsrhomboeder zeigen die doppelte Strahlenbrechung ausgezeichnet (Isländischer Doppelspath). Spec. Gew. 2,2 bis 2,8, Härte 3,5, farblos, weiß oder gefärbt; vor dem Löthrohr unschmelzbar, sich kaustisch brennend und stark phosphorescirend; in Borax unter Aufbrausen zu klarem Glase löslich, welches unklar geflattert werden kann. Letztere Erscheinung ist die Folge eines krystallinischen Zustandes. In kalter verdünnter Salzsäure mit starkem Brausen auflöslich, die Lösung giebt mit Ammoniak keinen Niederschlag, desgleichen nicht mit Gipslösung und sehr verdünnter Schwefelsäure, wohl aber mit Oxalsäure, nach dessen Abscheidung mit phosphorsaurem Natron keine Fällung mehr entsteht (Magnesia). Zum Unterschied von anderen kohlensauren Mineralien braust der Kalkspath stärker in kalter verdünnter Säure, zeigt im krystallisirten Zustande leicht die Blätterdurchgänge und besitzt selten gewölbte oder sattelförmige Flächen (Magnesit giebt mit Oxalsäure keinen, Bitterkalk mit phosphorsaurem Natron einen starken Niederschlag, Barytocalcit und Strontianit geben in Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure schnell Niederschläge, Spatheisenstein und Mesetinspath schwärzen sich vor dem Löthrohr und werden magnetisch, Zinkspath und Zinkblüthe geben mit Ammoniak weiße Niederschläge, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, Manganspath wird vor dem Löthrohr grau oder schwarz und färbt die Boraxperle violett, Weißbleierz giebt vor dem Löthrohr metallisches Blei und gelben Beschlag; von ähnlichen in Säuren nicht brausenden Mineralien schlägt Quarz Feuer, Gips läßt sich mit dem Fingernagel ritzen, Anhydrit ist weicher und hat 3 rechtwinklige ungleiche Blätterdurchgänge, beide sind schmelzbar; Schwerspath von 4,3 bis 4,7 spec. Gew. verknistert vor dem Löthrohr und hat zwei Blätterdurchgänge von 101° und einen noch deutlicheren, welcher mit jenen beiden rechte Winkel bildet, Feldspath ritzt Glas). — Arragonit, rhombisch krystallisirter kohlensaurer Kalk, spec. Gew. 2,9 bis 3, Härte 3,5 bis 4, Bruch muschlig bis uneben, farblos, gelblich, röthlich, grünlich, grau und blau, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, krystallinisch, stänglig, faserig (Eisenblüthe) und schalig (Karlsbader Sprudel-, Erbsenstein). Er scheint immer aus heißen Gewässern auskrystallisirt zu sein. In einer Glasröhre erhitzt, schwillt er an und zerfällt zu einem weißen groben, oft spießigen Pulver, dessen Körner die Form des Kalkspaths besitzen. (Unterscheidet sich vom Kalkspath durch die selbst in faserigen Aggregaten noch sehr deutlichen drei gleichen Blätterdurch-

gänge und das Verhalten im Kolben, vom *Gips* durch größere Härte, indem er sich nicht mit dem Nagel ritzen läßt; *Schwerspath*, *Cölestin*, *Natrolith* und andere *Zeolithe* brausen nicht in Säuren und sind schmelzbar; *Strontianit* mit 3,6 bis 3,8 spec. Gew. ist etwas schmelzbar und giebt aufgelöst bei starker Verdünnung mit Schwefelsäure nach einiger Zeit eine Trübung). — *Marmor* oder *salinischer Kalkstein* von schuppiger oder körnig-krystallinischer Textur, oft nur kantendurchscheinend, weiß und verschieden gefärbt und ältere Gebirgsmassen bildend, wahrscheinlich durch den Einfluß glühend flüssiger Gebirgsmassen gebildet. — *Kalkstein*, undurchsichtige, selten rein weiße, meist schmutzig gefärbte Kalkmassen mit im Kleinen splittrigem und mattem Bruche, ohne deutliche Blätterdurchgänge, in sedimentären Formationen ungemein verbreitet vorkommend, bald in mehr oder weniger mächtigen Bänken, bald schiefrig (*Kalkschiefer*) oder stänglich (*Stängelkalk*). Fernere Abarten sind aus kalkhaltigen Wässern gebildete und sich noch bildende Incrustationen in Gestalt poröser Massen (*Kalktuff*, *Duckstein*), um Sandkörnchen oder andere kleine Partikelchen aus heißen Gewässern sich absetzende *Sprudel-* oder *Erbsensteine*, die *Roggensteine* oder *Oolithe*, durch ein Bindemittel zusammengekittete Sprudelsteine; *Faserkalke*, aus der Lösung kohlensauren Kalks in kohlensäurehaltigem Wasser faserig, krystallinisch oder körnig krystallinisch ausgeschieden (*Kalksinter*, *Tropfstein*, *Stalactiten*, *Stalagmiten*, *Nagelkalk*, *Tutenmergel*). Zum dichten Kalkstein gehört noch die undurchsichtige, mager anzufühlende und schreibende *Kreide*, nach *Ehrenberg* neben wenig Thon und Eisengehalt hauptsächlich aus den Schalen kleiner mikroskopischer Polypen bestehend. Die Kalksteine enthalten meist Thon, kohlensaure Magnesia und kohlensaures Eisenoxydul und werden danach in *fette* und *magere Kalke* (S. 584) eingetheilt. Wächst die Menge des Thons beträchtlich (z. B. auf 20 bis 60 Proc.), so entsteht *Mergel*, wenn die der kohlensauren Magnesia, *Dolomit*. Nach Beschaffenheit der Beimengungen (Thon, Quarzsand, Eisenoxyd) unterscheidet man die Mergel in *Kalkmergel* (mit etwa 75 Proc. Kalk), *Thon-*, *Sand-* und *Stinkmergel*, nach ihrer Structur in *Mergelsteine*, *Mergelschiefer*, *Mergelerden* und *Mergeltuffe*. Die Dolomite, gewöhnlich schuppigkörnig und feinkörnig, theils fest, theils loskörnig, geben von Bitumen durchdrungen *Stinkbitterkalk*, durch Beimengung von Thon *Bittermergelkalk* und von kohlensaurem Eisenoxydul *Eisenbraunkalk*.

Außer in Mineralien findet sich der kohlensaure Kalk, durch Kohlensäure gelöst, im Quell-, Fluß-, Meer- und Brunnenwasser, in der Asche der *Pflanzen* und in vielen *thierischen Gebilden* (Knochen, Muschelschalen, Austerschalen, Korallen, Krebssteinen, Eierschalen ꝛc.), bald als Kalkspath, bald als Arragonit.

Bei der Verwendung des Kalks ist besonders von Einfluß sein Gehalt an mit Kalkerde isomorpher Magnesia (weniger Eisen- und Manganoxydul), sowie an Kieselsäure und Thonerde. Die meisten Kalke enthalten Alkalien (Hauptursache der Fruchtbarkeit des Mergels) und geben nach dem Brennen und Löschen an Wasser Chloralkali und schwefelsaures Alkali ab. Untergeordnete Bestandtheile sind zuweilen Phosphorsäure, Titansäure, Bitumen u. a.

Muschelschalen, welche man in Holland häufig zu Luftmörtel anwendet, enthielten nach *de Vordes* und *Guning*:

Kohlensauren Kalk	91,36	bis	97,10
Kohlensaure Magnesia	0,53	„	0,10
Schwefelsauren Kalk	0,31	„	0,45
Eisenoxyd und Thonerde	0,13	„	1,56
Kochsalz	0,05	„	0,23
Kali und Natron	0,21	„	0,67
Lösliche Kieselerde	0,11	„	0,56
Sand	0,76	„	0,79

Eigenschaften. Der kohlensaure Kalk ist im Wasser fast unlöslich, nach *Fresenius*, wenn frisch gefällt, in 8834 Th. kaltem, 10601 Th. siedendem und 65246 Th. ammoniakalischem Wasser. Nach *Bineau* kann 1 Liter reines Wasser 0,016 Grm. kohlensauren Kalk annehmen, d. h. 1 Th. des letzteren löst sich in 62500 Th. Wasser. Nach den neuesten Untersuchungen von *Welzien* lösen sich im Liter Wasser 0,036 Grm. kohlensaurer Kalk, nach *E. Hofmann* 0,034, nach *Cruse* 0,036 Grm. Löslicher ist frisch gefällter Kalk in Chlorammonium enthaltendem Wasser und weit reichlicher löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, indem sich nach Einigen doppelt kohlensaurer Kalk bildet*), nach Anderen der kohlensaure Kalk als neutrales Salz gelöst ist, und zwar löst sich nach *Lassaigne* 1 Th. kohlensaurer Kalk bei 10° C. in 1136 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Solches z. B. aus kalkigem Boden kommendes Wasser setzt seinen Kalkgehalt als $CaO \cdot CO_2 + 5\,HO$ schon an der Luft durch Verdunstung der Kohlensäure ab (Tropfsteinbildung), rascher bei lebhafter Bewegung (fließendes Wasser) und beim Erhitzen (Pfannen- oder Kesselsteinbildung, auch von Gips herrührend). Beim Glühen im geschlossenen Raume schmilzt der kohlensaure Kalk ohne Verlust an Kohlensäure und giebt beim Erstarren eine körnig krystallinische Masse (Marmor); sonst entläßt derselbe bei lebhafter Rothglühhitze seine Kohlensäure, namentlich leichter, wenn ein Strom von Luft oder Wasserdampf die glühende Masse durchstreicht, und es bleibt Aetzkalk (S. 585) zurück. Bei Luftabschluß mit Natrium erhitzt, wird aus dem kohlensauren Kalk Kohlenstoff ausgeschieden. Bei Behandlung mit concentrirter Natron- oder Kalihydratlösung entsteht Kalkhydrat und Alkalicarbonat.

Prüfung. Wie bereits bemerkt, kommt der kohlensaure Kalk in der Natur von dem verschiedensten Grade der Reinheit vor und zwar können als Beimengungen auftreten: alkalisch-erdige Carbonate und Sulfate von Magnesia, Baryt und Strontian, phosphorsaurer Kalk, kohlensaures Eisen- und Manganoxydul, Eisenoxydhydrat, Quarz, Thon, Kiese, Bitumen ꝛc. Je nach dem Zwecke der Verwendung wirken diese Beimengungen bald schädlich, bald günstig, bald sind sie ohne wesent-

*) Ausführliches über die Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Kalks in *Storer's* Dictionary of the solubilities of chemical substances. Cambridge 1863, p. 108.

lichen Einfluß und muß in jedem vorliegenden Falle dem entsprechend die Untersuchung eines vorliegenden Kalks geschehen, wie aus nachstehenden Beispielen hervorgeht*):

a) Kalk für Laboratorien und für die Industrie muß möglich rein sein (Kalkspath, Doppelspath, weißer Marmor, weiße Kreide). Durch Entfernung der Kohlensäure in Glühhitze und Wägen des Rückstandes kann man aus dem Gewichte des letzteren sehen, in wie weit man es mit reinem kohlensauren Kalk zu thun hat. Zeigt sich der Kalk rein, so kann man ihn z. B. zum Niederschlagen des Eisens anwenden, soll derselbe dagegen zum Aufschließen von Silicaten bei der Analyse dienen, so muß man ihn noch auf Quarz, amorphe Kieselsäure, Thon, Baryt, Strontian, Eisen- und Manganoxydul und Magnesia untersuchen.

b) Kalk als Zuschlag bei Hüttenprocessen. Es interessirt den Hüttenmann meist, den Gehalt des Kalks an reiner Kalkerde, dann an Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul zu kennen, weil diese Stoffe auf die Schlackenbildung einen wesentlichen Einfluß ausüben. Sind Phosphorsäure (an Kalk- und Thonerde gebunden) und Schwefelsäure (mit alkalisch-erdigen Basen in Verbindung), sowie Kiese vorhanden, so müssen deren elektro-positive Bestandtheile ebenfalls ermittelt werden, wenn sie, wie bei der Eisendarstellung, auf das auszubringende Metall influiren. Die Auffindung der einzelnen Bestandtheile muß durch eine vollständige Analyse geschehen, da meist eine bloße Bestimmung des Kohlensäuregehalts (S. 522) und des in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Rückstandes nicht ausreicht.

Eine mineralogische Untersuchung führt häufig zur Erkennung der verunreinigenden Mineralien.

c) Kalk zur Mörtelbereitung. Bei Beurtheilung seiner Qualification zieht man in Rücksicht: die mehr oder weniger gleichmäßige Beschaffenheit der Kalkbänke, die Vertheilung von Sand und Thon darin, die Anwesenheit von Kieselsäure (als Quarz und amorph), Thon, Magnesia, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk (meist nur wenig), Kiesen und Alkalien. Man untersucht zunächst, ob man es mit fettem oder magerem Luftkalk oder mit hydraulischem Kalk zu thun hat.

α) Luftkalke hinterlassen, wenn man 3 bis 4 Grm. mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, einen geringen Rückstand, mögen sie fett oder mager (magnesiahaltig) sein. Die Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand auf 180° C. erhitzt und bei 100° C. mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak behandelt, hinterläßt unlösliches Eisenoxyd. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man durch Oxalsäure erst die Kalkerde, dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Ergiebt sich ein geringer Eisen- und namentlich Magnesiagehalt, so hat man es mit einem fetten, sonst mit einem mageren Luftkalk zu thun. Fetter Kalk enthält bis 10 Proc. Kieselsäure, Magnesia, Thon, Eisen- und Manganoxyd etc.; magerer Kalk bis 20 Proc., wo er bei Sandzusatz gewöhnlichen Luftkalk, bei Zusatz von sehr fettem Thon vor dem Brennen aber schon Wassermörtel liefert. Die Erfahrung oder ein directer Versuch müssen dann über die Verwendbarkeit des Kalksteins entscheiden. Ein solcher empirischer Versuch besteht darin, daß man mehrere Stücke Kalkstein 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden in einem irdenen Tiegel einer lebhaften Rothglühhitze aussetzt, den Aetzkalk löscht und an der dabei stattfindenden Aufschwellung, Hitzentwicklung und Breibildung seine größere oder mindere Fettigkeit ersieht (S. 582).

Außer den angegebenen Bestandtheilen ermittelt man in den Kalksteinen wohl noch ihren Wassergehalt durch Trocknen bei 100° C., organische Substanzen durch starkes Erhitzen der getrockneten Masse in einem Tiegel, Befeuchten mit einigen Tropfen Lösung von kohlensaurem Ammoniak, Trocknen, gelindes Glühen und Wägen; ferner die Kohlensäure in einem der S. 522 angegebenen Apparate.

β) Hydraulische Kalke (S. 584) hinterlassen beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure einen größeren Rückstand von Thon und Quarz, wenigstens 8 bis 10 Proc. die schwachen hydraulischen Kalke, die besseren enthalten 25 Proc. und die besten 30 bis 40 Proc. Thon und Kieselsäure; bei 50 Proc. wirken sie als Cemente und bedürfen eines Zusatzes von fettem Kalk. Bei mehr als 30 Proc. Thonrückhalt hat man es mit einem Mergel zu thun. Da, wie später ausführlicher gezeigt werden wird, beim Brennen des Kalksteins ein Theil der in Säure unlöslichen Silicate durch den Kalk aufgeschlossen wird, was zur Erlangung hydraulischer Eigenschaften erforderlich ist, so genügt es zur Beurtheilung eines hydraulischen Kalks nicht bloß, den in Säure unlöslichen Rückstand des rohen Kalksteins zu bestimmen, sondern es muß auch derjenige Antheil Thonsubstanz ermittelt werden, welcher beim Brennen des Kalks aufgeschlossen, d. h. in in Salzsäure löslichen Zustand versetzt wird.

Behuf einer solchen Prüfung nimmt man zunächst eine richtige Durchschnittsprobe von rohem Kalkstein, pulvert und trocknet dieselbe, erwärmt 2 bis 3 Grm. mit verdünnter Salzsäure (wobei allerdings immer ein geringer Antheil der thonigen Substanzen auch in Lösung geht), filtrirt und bestimmt das Gewicht des ausgewaschenen und bei 100° C. getrockneten Rückstandes. Ganz ähnlich verfährt man mit einer Probe desselben Kalksteins, nachdem derselbe in einem hessischen Tiegel, weniger gut in einem Windofen oder in einem Kalkofen mitgebrannt ist. Man bestimmt alsdann den Rückstand wieder und berechnet denselben auf ungebrannten Kalk — indem man den Gewichtsverlust des im Tiegel gebrannten Kalks ermittelt hat —, wo dann das mindere Gewicht des Rückstandes den in Lösung gegangenen Antheil Thonsubstanz ergiebt. Da auch das in den Kalksteinen häufig enthaltene Alkali, und zwar der aufschließbare Theil Antheil an der Hydraulicität derselben nimmt, so läßt sich derselbe einfach auf die Weise bestimmen, daß man 50 Grm. gebrannten Kalkstein mit Wasser und wenn er erhärten sollte, mit kohlensäurehaltigem Wasser in einer Schale zusammenreibt, filtrirt, aus dem Filtrat den Kalk durch Kohlensäure abscheidet, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand in Wasser löst,

*) Rivot-Remelé l. c. II, 316.

filtrirt, das mit Salzsäure übersättigte Filtrat zur Trockne dampft und den Rückstand als Chlorkalium und Chlornatrium berechnet.

Um ein vollständig klares Bild von der Zusammensetzung eines solchen Kalksteins zu erhalten, muß eine vollständige Analyse damit ausgeführt werden, und geben hierzu die Werke von Rivot-Remelé (Bd. II. 3. Abth.), Bolley, Fresenius u. A. Anleitung.

Sicherere und raschere Resultate werden durch eine empirische Probe mit dem als Wassermörtel anzuwendenden Material nach Pasley in folgender Weise angestellt. Man formt zur Probe auf die Härte aus einem mit wenig Wasser hergestellten Teig aus der Masse einige Kugeln von etwa 1 Zoll Durchmesser, welche beim Anziehen nur warm, nicht heiß werden dürfen, legt sie theilweise nach etwa einer halben Stunde, wenn sie kalt geworden, in Gefäße mit Wasser, worin sie bei guter Beschaffenheit der Masse während 1 oder 2 Tagen innerhalb und außerhalb sehr hart geworden sind, desgleichen auch die nicht unter Wasser gewesenen Kugeln. Will der hydraulische Kalk nicht erhärten, so kann dies entweder daher rühren, daß er längere Zeit an der Luft gestanden und Kohlensäure und Wasser angezogen hat, oder daß er überall wenig hydraulische Eigenschaften besitzt. Ersteres erkennt man daran, daß die Kugeln in einem Kohlenfeuer rothglühend gemacht und, wenn sie nicht mehr mit Säure brausen, gepulvert, mit Wasser wieder zu Kugeln geformt und in obiger Weise zum Erhärten hingestellt werden. Bei nur abgestandenem hydraulischen Kalk werden sie dann hart, bei schlechtem nicht. Letzteres kann daher rühren, daß das ursprünglich verwendete Material nichts taugt oder bei künstlich zusammengesetzten Massen das richtige Verhältniß nicht getroffen oder guter Cement (s. später) mit wohlfeilen Materialien verfälscht ist. — Neben Proben auf Härte in der eben angegebenen Weise macht man auch solche auf Festigkeit, da beide Eigenschaften nicht immer im Verhältniß stehen, auf folgende Weise: Man stellt aus mehreren Mischungen des Cements mit scharfem Sand (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4) große Backsteine her, läßt dieselben 3 bis 5 Tage unter Wasser erhärten, legt sie an den Enden auf parallele Eisenbahnschienen auf, legt eine dritte Schiene quer über den Stein, hängt an deren beide hervorragende Enden einen Kasten und füllt denselben bis zum Brechen des Steins mit Sand, wo dann die angewendeten Gewichte der Zerbrechungsfestigkeit proportional sind. Ferner legt man die Steine unter eine hydraulische Presse und zählt die zu ihrem Zerdrücken erforderlichen Kolbenhübe. Auch fügt man 6 Steine mittelst Cements zu einem Steinbalken zusammen, bringt diesen nach dem Trocknen 3 bis 6 Tage unter Wasser, legt ihn hochkantig auf zwei Eisenschienen unter die hydraulische Presse, zerdrückt ihn und sieht an der Bruchfläche nach, ob sie an den Fugen oder mehr im Innern der Steine liegen. — Die letzte Probe bezieht sich auf die Wasserdichtigkeit. Man formt Cylinder von 0,1 Meter Weite und 0,15 Meter Höhe aus 1 Th. Cement mit 2, 3, 4, 5, 6, 7 Th. Sand und der nöthigen Wassermenge, läßt sie unter Wasser erhärten, spannt sie, jeden zwischen zwei Metallplatten, deren obere in der Mitte eine Dülle hat, fest gedichtet ein und verbindet die 6 Düllen mit Bleiröhren, welche mit einem 5 Meter höher stehenden Wassergefäß communiciren. Man mißt alsdann die durch die Cylinder in untergestellte Gefäße gedrungenen Wassermengen, welche sich umgekehrt wie die Wasserdichtigkeiten verhalten.

d) Kalk zur Landwirthschaft. Derselbe wird entweder als Mergel (Kalk- und Thonmergel) oder als gebrannter und gelöschter Kalk verwendet, um festen Ackerboden zu verbessern. Da die nützlichste Wirkung des Mergels darin besteht, unter dem Einfluß der Atmosphärilien und des Wechsels von Nässe und Trockenheit zu zerfallen, so bezieht sich seine Untersuchung hauptsächlich auf die Ermittlung der letzteren Tendenz, sowie des Gehalts an Thon, auch wohl der Gegenwart von schwefelsauren und phosphorsauren Salzen und Alkalien, des Einflusses einer Glühung bei verschieden hohen Temperaturen und Löslichkeit seines Kieselsäuregehalts in kohlensäurehaltigem Wasser. Den Gehalt an Thon ermittelt man, wie oben mittelst verdünnter Salpetersäure, die Fähigkeit zu zerfallen auf die Weise, daß man einige Bruchstücke mehrere Stunden in eine Schale mit wenig Wasser legt, dieselben dann langsam trocknet, auf 40 bis 50° C. erwärmt und diese Operationen 5 bis 6 Mal wiederholt, wobei eigentliche Mergelsorten meist zerbröckeln. Nicht zerfallende können sich jedoch bei längerem Einfluß der Atmosphärilien dennoch aufschließen.

Eine vollständige Analyse des Kalks giebt guten Aufschluß für seine Verwendbarkeit.

e) Kalksteine zu Baumaterial. Die Brauchbarkeit solcher Steine wird weniger zweckmäßig vom Chemiker, als vom Architekten und Baumeister hinsichtlich ihrer Gewinnbarkeit, Festigkeit, des Korns etc. beurtheilt. Um zu erfahren, ob sie durch den Frost reißen, eis- oder wetterklüftig sind, taucht man einen Stein einige Stunden in Wasser, läßt ihn abtropfen und bringt ihn in eine rasch — 10° C. gebende Kältemischung (S. 121), wobei ein poröser Stein wegen Eisbildung im Innern berstet.

Anwendung. Außer den bereits im Vorhergehenden bei der Prüfung des Kalks angegebenen Verwendungen sind noch anzuführen: Marmor zu Bildhauerarbeiten und architektonischen Zwecken; Kalkstein zur Darstellung von Aetzkalk (S. 584), Soda, Glas (II. 1309), als lithographischer Stein und zu niederen Bildhauerarbeiten; Kreide als Schreibmaterial, als Wasser- und Leimfarbe, auch zur Vermischung mit allen Erdfarben und manchen anderen Farben*), als Putzpulver u. dgl. m.

Zur Unterscheidung der Kalkfarben von anderen weißen Farben giebt Bolley folgende Merkmale an:

*) Gentele, Farbenfabrikation. 1860, S. 1, 344.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der weißen Farben.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1) Kreide (Schlämmkreide, Wienerkalk, Bologneserkalk, Marmorweiß, Blanc de Troyes, de Meudon). Kohlensaurer Kalk.	Löslich in der Kälte mit starkem Brausen.	Unverändert.	Bräunt Curcumapapier.	
2) Bleiweiß (Cremser-, Schiefer-, Maler-, Silber-, Perlweiß). Kohlensaures Bleioxyd mit Oxydhydrat.	Löslich unter Brausen und Abscheidung kleiner Krystalle.	Löslich ohne Rückstand, in schlechten Sorten mit solchem bis 75 Proc.	In der Hitze gelb, und Bleikörner auf Kohle gebend.	Wird von Schwefelwasserstoff geschwärzt. Giftig.
3) Zinkweiß. Zinkoxyd.	Löslich ohne Brausen.	Löslich ohne Rückstand.	In der Hitze gelb werdend.	Mit Kobaltsolution geglüht entsteht eine grüne Masse. Etwas giftig.
4) Knochenasche (präparirtes Hirschhorn).	Löslich in der Hitze, anfangs mit etwas Brausen.	Unverändert.	Unverändert.	Nicht giftig.
5) Schwerspath. Schwefelsaurer Baryt. a) Natürlicher gepulvert (Mineral- oder Neuweiß, Bleiweißsurrogat). b) Künstlicher (Blanc fixe, Permanentweiß).	Unverändert.	Desgl.	Mit Kohle geglüht und mit Salzsäure befeuchtet nach Schwefelwasserstoff riechend.	Sehr schwer. Nicht giftig.
6) Gips (Fraueneis, Marienglas, Alabaster). Schwefelsaure Kalkerde mit Wasser, seltener ohne Wasser (Annalith).	Unverändert.	Desgl.	Giebt im Kolben Wasser; sonst wie Schwerspath.	Löst sich etwas im Wasser; die Lösung trübt sich durch salpetersauren Baryt. Nicht giftig.
7) Thon (China clay) und Talk.	Unverändert.	Desgl.	Desgl.	Thon mit Kobaltsolution geglüht blau; Talk fühlt sich fettig an u. ist blättrig. Nicht giftig.

Schwefelsaurer Kalk, wasserfrei: $CaO.SO_3$ oder $CaSO_4$ mit 41,18 Kalk und 58,82 Schwefelsäure, und wasserhaltig: $CaO.SO_3 + 2$ aq. mit 32,56 Kalk, 46,51 Schwefelsäure und 20,93 Wasser.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich im Steinreich in wasserhaltigem (Gips, Selenit, Fraueneis) und wasserfreiem Zustande (Anhydrit, Karstenit, Muriazit, Vulpinit). Der Gips ist bald monoklinometrisch krystallisirt (Gipsspath), häufig in Zwillingskrystallen (Schwalbenschwänze), zuweilen in große, dünne, ganz durchsichtige Blättchen spaltbar (Marienglas, Fraueneis), bald krystallinisch faserig (Fasergips), krystallinisch körnig mit reiner weißer Farbe (Alabaster) oder mehr oder weniger grau oder bunt gefärbt und dicht (Gipsstein), auch wohl von Bitumen ganz dunkel gefärbt (Stinkgips). Der krystallisirte Gips hat 2,2 bis 2,4 spec. Gew., Härte = 2, auf den Spaltungsflächen Perlmutterglanz, ist wasserhell, gelblich, bräunlich, röthlich gefärbt, milde, in dünnen Blättchen biegsam, durchsichtig bis durchscheinend; vor dem Löthrohr wird er trübe, blättert auf, giebt Wasser, wird weiß und schmilzt zu einem weißen Email, welches auf Kohle in der inneren Flamme ... bildet. Giebt mit Flußspath eine in der Hitze ... Erkalten milchweiße Perle. In Wasser schwierig auflöslich. Unterscheidet sich von ähnlichen Mineralien durch die geringe Härte, indem er sich mit dem Fingernagel ritzen läßt, durch die Schmelzbarkeit, den starken Wassergehalt und die Zersetzung im kochenden kohlensauren Kali. — Anhydrit kommt selten krystallisirt (rhombisch) vor, meist derb, groß- bis feinkörnig und dicht, spec. Gew. 2,8 bis 3, Härte 3 bis 3,5, Bruch fast muschlig, durchsichtig bis durchscheinend, farblos, weiß, grau, blau und roth; schmilzt vor dem Löthrohr ohne Wasser abzugeben schwer zu weißem Email, mit Flußspath leicht zu klarer, beim Erstarren undurchsichtiger, bei längerem Glühen anschwellender und unschmelzbarer Perle; in Säure wenig löslich, an der Luft allmälig in Gips übergehend. Unterscheidet sich vom Gips durch größere Härte, von Kalksteinen durch die Unlöslichkeit in Säuren und vom Kryolith durch mindere Schmelzbarkeit. Die größten Mengen Gips und Anhydrit kommen in der Zechsteinformation vor. — Außer in den angegebenen Mineralien und Gebirgsarten findet sich Gips häufig in Wässern, macht dieselben hart und scheidet sich beim Verdampfen des Wassers als Kesselstein oder Pfannenstein aus, ferner in Pflanzenaschen und namentlich manchen Baumrinden.

Eigenschaften. Der schwefelsaure Kalk ist in Wasser schwer löslich und es wird der Löslichkeitsgrad verschieden angegeben. Anhydrit löst sich nach Tipp

in 492,2 Th. Wasser von 15 bis 20° C., Salpeter- und Salzsäure begünstigen die Löslichkeit wenig. Gips löst sich nach Tipp in 388,3 Th. Wasser von 15 bis 20° C., nach Giese in 380 Th. kaltem und 388 Th. siedendem Wasser, nach Lassaigne in 332 Th. Wasser von allen Temperaturen, nach Anthon in 438 Th., nach Dumas in 250 bis 300 Th. Poggiale giebt folgende Löslichkeitstabelle:

100 Th. Wasser von °C.	Th. Gips.
0	0,205
5	0,219
12	0,273
20	0,241
30	0,249
35	0,254
40	0,252
50	0,251
60	0,248
70	0,244
80	0,239
90	0,231
100	0,217

Hiernach liegt das Maximum der Löslichkeit bei 35° C., bei welcher 1 Th. Salz sich in 393 Th. Wasser löst. Die Löslichkeit nimmt mit dem Wachsen und Sinken der Temperatur ab. Salzsäure, Salpetersäure, namentlich Schwefelsäure, auch Salmiak, Chlornatrium (Seewasser), Soda ꝛc. erhöhen die Löslichkeit. Nach Anthon löst sich Gips in 122 Th. einer mit Chlornatrium gesättigten Lösung. Kohlensäure enthaltendes Wasser befördert nach Davy die Löslichkeit nicht. Unlöslich in Alkohol, welcher z. B. gipshaltiges Brunnenwasser trübt. Kohlensaure Alkalien zersetzen den Gips auf trocknem und nassem Wege unter Bildung von kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Alkali. Hierauf beruht auch die Wirkung des Gipses, aus Dünger ꝛc. das flüchtige kohlensaure Ammoniak zu fixiren und so dem Boden zu erhalten. Auch findet durch organische Substanzen sowohl auf trocknem Wege (Glühen des Gipses mit Kohle, Mehl ꝛc.), als auf nassem Wege eine Umwandlung in Schwefelcalcium Statt, welches letztere z. B. in Düngerhaufen mit dem durch das Faulen thierischer Stoffe entstandenen kohlensauren Ammoniak Schwefelammonium und kohlensauren Kalk giebt. Kohlensäure scheidet aus dem Schwefelcalcium auch wohl Schwefelwasserstoffgas aus, z. B. wenn in Gips und kohlensäurehaltige Mineralwässer (in Flaschen) zufällig etwas Organisches (Kork, Holz, Stroh) kommt.

Beim Erhitzen verliert der Gips sein Wasser. Die zur Austreibung desselben erforderlichen Temperaturen werden von Payen *), Millon **), Plessy ***), Mitscherlich u. A. verschieden angegeben, was darin seinen Hauptgrund haben möchte, daß die Beobachter nicht die wirkliche Temperatur des Gipses, sondern die des umgebenden Mediums beobachtet haben. Diesen Fehler hat neuerdings Zeidler †) bei seinen Versuchen vermieden. Von wesentlichem Einfluß auf die Temperatur zur Entfernung des Wassers ist der Umstand, ob die Erhitzung in einem Luftstrom oder in stehender Luft geschieht. Während z. B. reines Marienglas im Luftstrom bei 110 bis 120° C. über 20 Proc. Wasser verlor, so gingen ohne Durchleiten von Luft bei 150° C. nur 15,6 Proc. Wasser weg. Nach Zeidler beginnt im Luftstrom die Wasserentwicklung bei 90° bis 96° C.; sind etwa 15 Proc. Wasser entfernt, dann tritt ein Stillstand in der Wasserabgabe ein, selbst wenn man länger bei 100° C. erhitzt. Bei 105° beginnt die Abgabe von Wasser aufs Neue und endigt bei 170° C. vollständig (nach Plessy bei 110 bis 115, nach Millon bei 200 bis 300°), wo dann über 20 Proc. weggegangen sind. Zwischen 105 bis 130° geht die Wasserabscheidung ziemlich gleichmäßig, aber langsam, zwischen 130 bis 150° C. hört sie wieder vollständig auf, stellt sich bei 150° wieder ein und geht bis zu 170° C. gleichmäßig und langsam fort.

Gebrannter Gips hat die Eigenschaft, mit Wasser angerührt dasselbe anfangs mechanisch, dann chemisch zu binden und damit wieder ursprünglichen wasserhaltigen Gips, aber mit größerem Wassergehalt (26 bis 28 Proc.), zu geben, welcher durch neues Brennen wieder dieselben Eigenschaften erhält, so daß man alte Gipsabgüsse, gegen den Glauben mancher Praktiker, wieder benutzen kann. Nach Zeidler erhärtet sowohl der bei 90 bis 96° C. mit 15 Proc. Gewichtsverlust, als der vollständig bei 170° C. entwässerte Gips vollkommen, auch noch, nachdem er einer Temperatur von 185 bis 200° C. ausgesetzt worden. Bei zu hoher Temperatur gebrannt (Todtbrennen), verliert der Gips in Folge einer Sinterung die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten. Nach Zeidler erhärtete ein bei 210° C. gebrannter Gips schon unvollständig und gab eine bröckliche Masse; auf 220 bis 225° erhitzt, blieb die Erhärtung ganz aus, was mit Graham's Angabe über die Temperatur des Todtbrennens (204° C.) mehr stimmt, als mit derjenigen Mitscherlich's (160° C.). Der bei Rothglühhitze geschmolzene Gips erhält beim Erstarren die krystallinische Structur des Anhydrits.

Beim Erhitzen von rohem Gipspulver in einem Kessel oder Flammofen bemerkt man gleichsam ein Schweben des Mehls auf der Unterlage und die Bewegung einer kochenden Flüssigkeit unter Kraterbildung (Kochen). Da diese Erscheinung mit bereits gebrauchtem erhärteten Gips beim Wiederbrennen desselben nicht eintritt, so läßt sie sich nicht durch das Entweichen des Wassers erklären und scheint in mehr äußeren Umständen zu beruhen, vielleicht bei einem größeren Feuchtigkeitsgehalt nicht einzutreten, indem letzterer eine langsamere Erhitzung und somit auch eine langsamere Abscheidung des Wassers bedingt. Mittelst Ueberhaltens kühler Glasplatten über den zu brennenden Gips kann man den Gang der Entwässerung an dem Beschlagen der Probeplatte verfolgen.

Wird roher gepulverter Gips, welcher mit Wasser nicht erhärtet, mit Kali oder gewissen Salzen desselben (kohlensaurem, kieselsaurem, schwefelsaurem Kali und weinsaurem Kalinatron, nicht chlorsaurem und salpetersaurem Kali und nicht Natronsalzen) in

*) Erdmann's Journ. f. ökonom. Chemie VII, 471.
**) Ann. de chim. et de phys. XIX, 222.
***) Compt. rend. XXIV, p. 658.
†) Dingler's Journ. 180, 471.

wäßriger Lösung zusammengebracht, so erhält man gleich harte Massen, wie aus gebranntem Gips, indem 1 Aeq. des Krystallwassers durch jene Salze vertreten wird. Solch erhärteter Gips gepulvert und von Neuem mit einer Lösung obiger Kalisalze versetzt, erhärtet abermals, welches Verhalten man wohl benutzt, indem man längere Zeit gelagerten Gips, welcher durch Wasseranziehung nicht mehr gut hart wird, oder einen zu wenig gebrannten statt mit Wasser mit einer Potaschenlösung anrührt.

Zuweilen brennt man den Gips absichtlich völlig todt, um ihn dann in gemahlenem und geschlämmtem Zustande statt des Chinathons (s. Thonwaaren) als schön weiße Farbe (Osteröder Annaline) zu verwerthen.

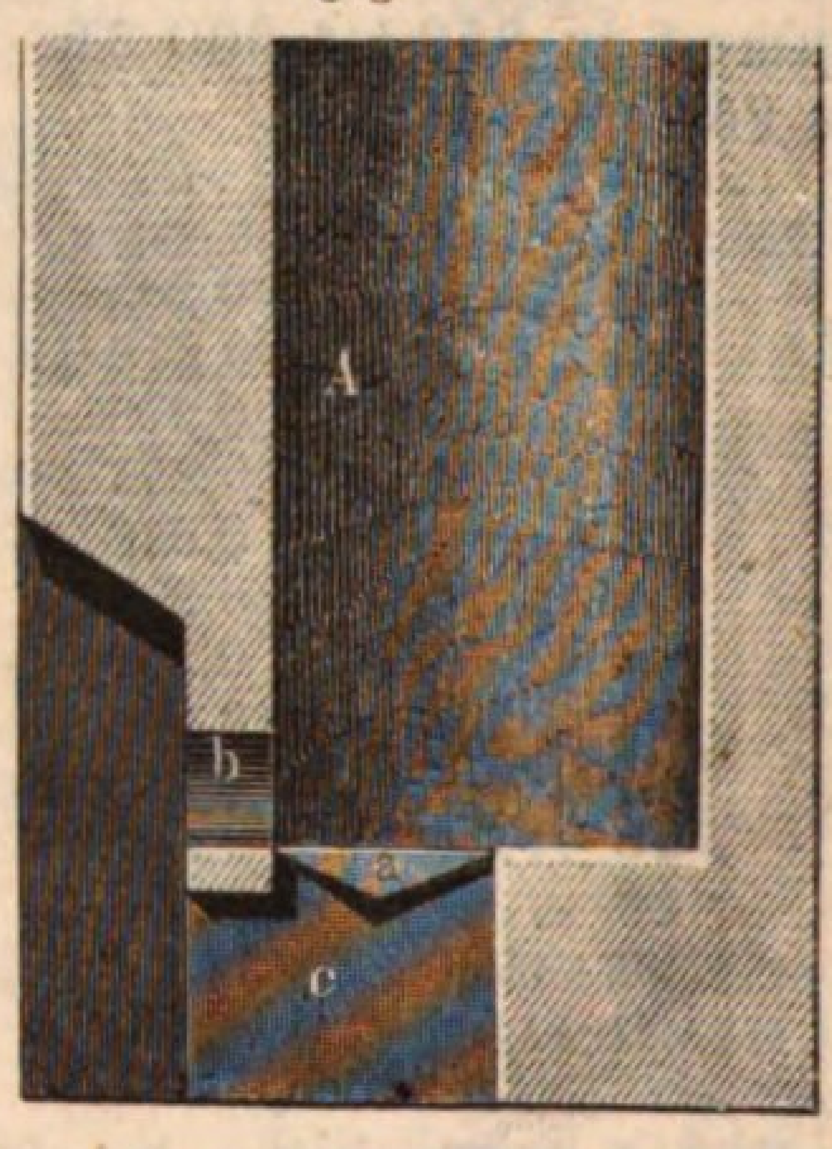
Man muß den gebrannten Gips gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahren, weil er sonst beim Anrühren mit Wasser nicht mehr erhärtet. Gut gebrannter Gips ist aufgelockert, läßt sich leicht mahlen, läßt in der Hand gedrückt und gerieben eine Art Fettigkeit spüren und wird mit Wasser angerührt unter gelindem Erwärmen alsbald hart (er bindet). Fühlt er sich rauh und trocken an, so taugt er nicht; bindet er nicht, so kann dies von zu schwachem oder zu starkem Brennen herrühren. Entwickelt derselbe beim Anmachen mit Wasser Schwefelwasserstoff (Geruch nach faulen Eiern), so enthält er durch Brennmaterial reducirtes Schwefelcalcium.

Brennen des Gipses*). Dasselbe bezweckt eine Entfernung des Wassers bei einer geeigneten Temperatur (S. 618), welche weit unter derjenigen beim Kalkbrennen bleibt. Je nach dem Zwecke, zu welchem der Gips verwendet werden soll, sowie nach der Qualität des zu Gebote stehenden Brennmaterials wendet man verschiedene Brennapparate an. Erfahrungsmäßig geben dichte und harte Gipssteine auch nach dem Brennen stark erhärtenden und dichten Gips, weiche Sorten weniger harten.

a) **Behuf Darstellung der besseren Gipssorten** (zu Gipsfiguren, Mosaik rc.) erhitzt man feingemahlenen Gips (Marienglas) in 4 bis 5 Zoll dicker Lage in einem eisernen Kessel unter stetem Umrühren über schwachem Kohlenfeuer, bis das Kochen aufgehört hat und eine über die Masse gehaltene kalte Glastafel keinen Anflug von Wasserdampf mehr erhält.

Auf einer Gipsbrennerei bei Osterode am Harze stellt man Gips zu Stuccatur in cylindrischen Oefen A (Fig. 984) von 20 Fuß Höhe und 6 Fuß Durchmesser her. a Rost von 20 Zoll Länge und 15 bis 18 Zoll Breite, $3\frac{1}{2}$ Fuß über der Sohle. b Schürloch, 1 Fuß weit und 10 Zoll hoch. c Aschenfall. Beim Füllen des Ofens richtet man aus harten groben Gipssteinen, welche mittelst eines Taues eingehängt werden, über dem Roste ein 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß hohes Gewölbe her, füllt den Raum neben und hinter demselben mit Holz aus und bringt darauf abwechselnde Lagen von Gips und Holz. Man feuert 36 Stunden, läßt einen Tag kühlen, stößt das Gewölbe ein, zieht die Roststäbe heraus und entleert den Inhalt des Ofens nach und nach in den Aschenfall. Man erhält 300 Ctnr. = 76 Malter gemahlenen Gips bei einem Aufwand von $3\frac{1}{4}$ Malter Holz, bezahlt den Arbeitern für das Brechen der Steine, den Transport und das Füllen des Ofens rc.

Fig. 984.

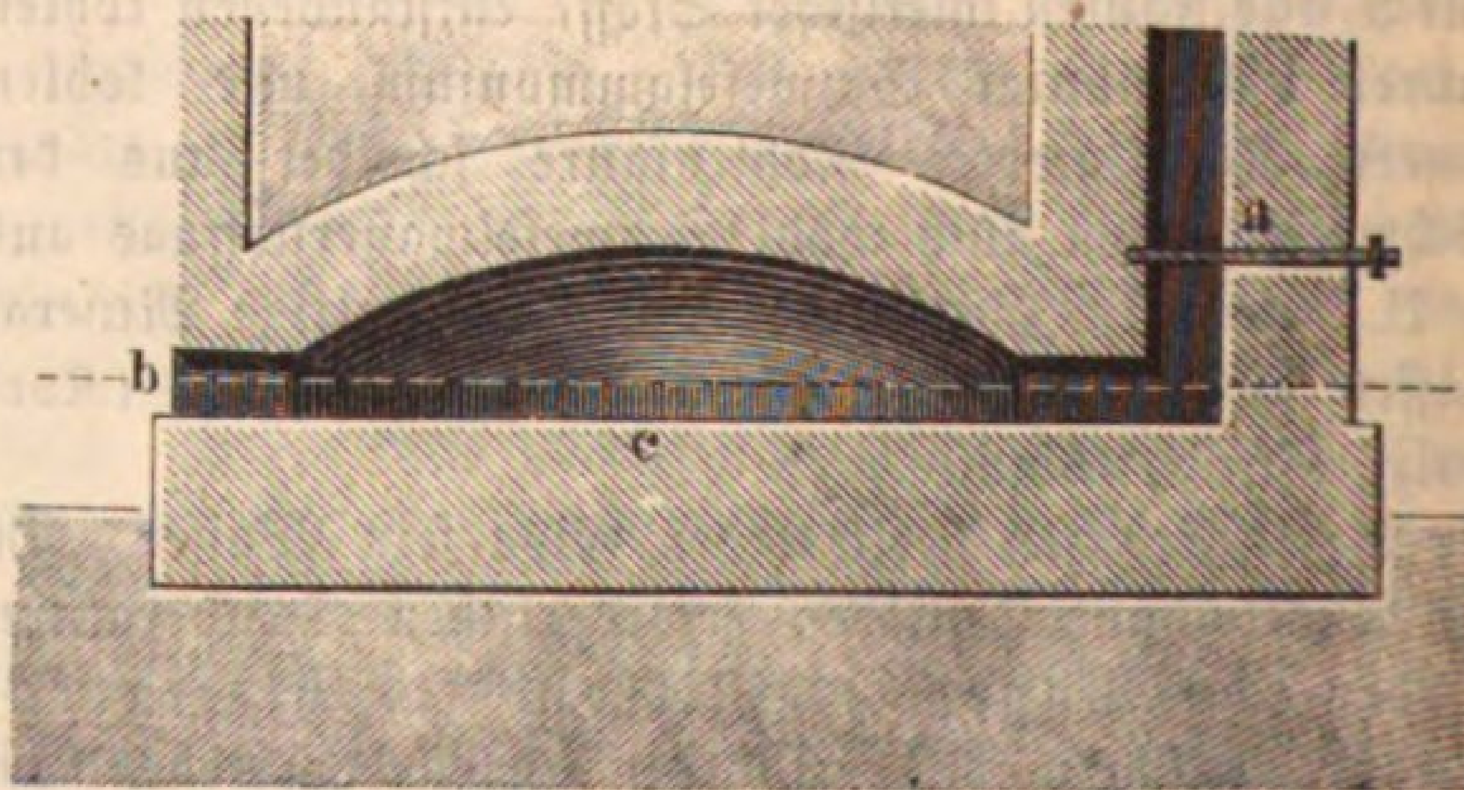


im Accord pro Ofen $3\frac{1}{2}$ Thlr., hält denselben das Gezähe und vergütet jährlich 40 Thlr. für Pulver. 1 Malter gemahlener Gips kommt auf 6 bis $6\frac{1}{2}$ Gr., nämlich:

Brechen des Gipses, Füllen des Ofens und Gaarbrennen	2 Thlr.	15 Gr.
Mahlen von 300 Ctnr. Gips in $\frac{1}{2}$ Tage durch zwei Erwachsene und zwei Jungen	— „	18 „
Heizung des Dampfkessels	1 „	15 „
Heizerlohn	— „	10 „
1 Malter Buchenholz (80 Cubikfuß)	3 „	$7\frac{1}{2}$ „
$2\frac{1}{4}$ Malter Tannenholz	5 „	19 „
Reparaturen, Zinsen f. die Anlage, Pulververgütung	2 „	— „
Zusammen für 76 Malter	16 Thlr.	— Gr.
Für 1 Malter	— „	6,3 „

Nicht selten kommen backofenähnliche Oefen (Fig. 985 u. 986) zur Anwendung, welche ein gleichmäßigeres Product als Schachtöfen liefern. Der mit

Fig. 985.

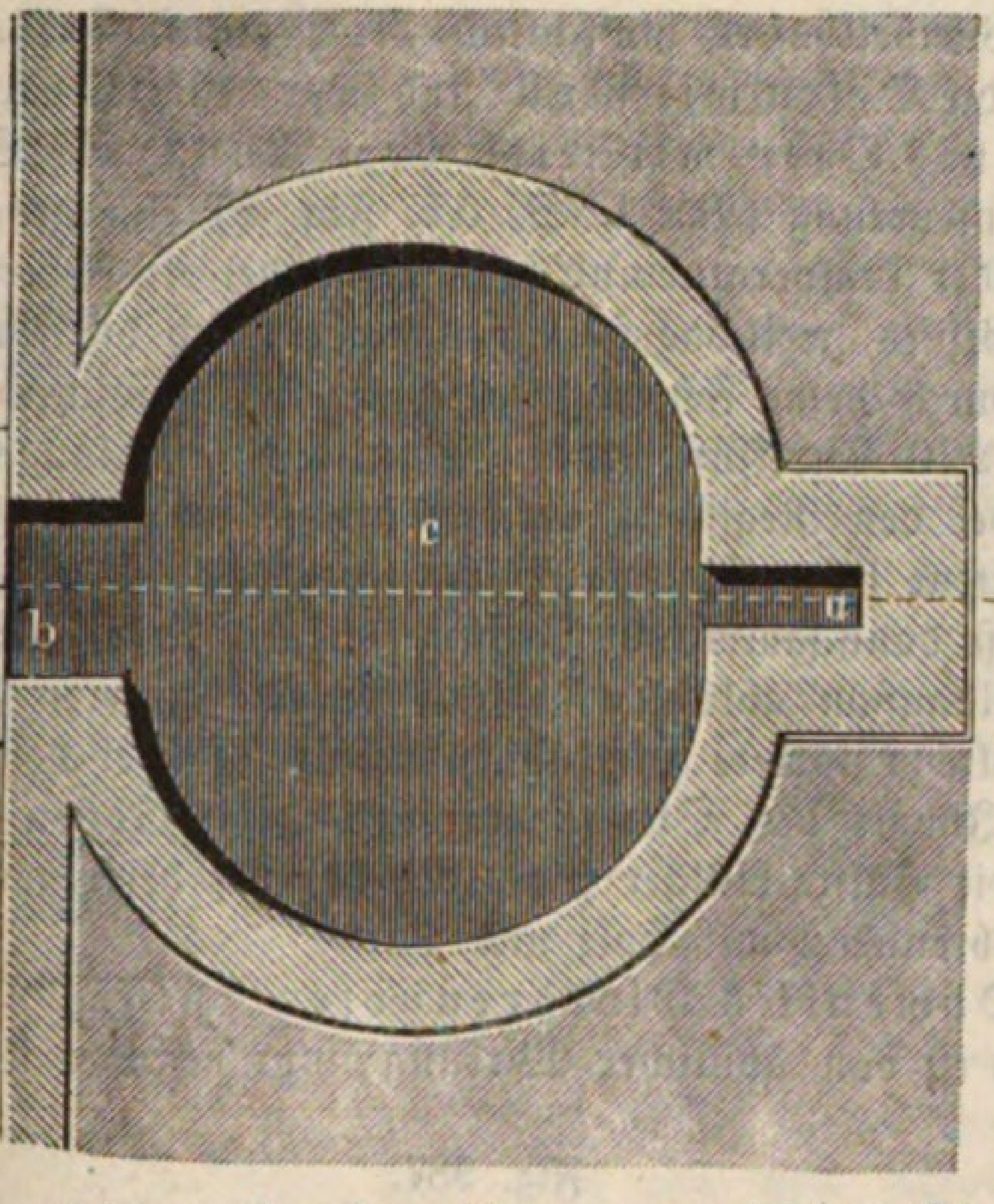


einer Esse a versehene Ofen wird in dem Canal b mit Holz befeuert, bis er weißglühend geworden, dann das Feuer entfernt, der Ofen von Kohlen gereinigt, der bis zur Wallnußgröße, höchstens Faustgröße zerkleinte Gips schnell auf den Heerd c gebracht, Heizöffnung und Esse gut verschlossen und nach dem Abkühlen des Ofens der Gips herausgenommen. Die Erfahrung muß hierbei das Hauptanhalten geben. Da die Flamme nicht mit dem Gips in Berührung kommt, so findet weniger

*) Heusinger v. Waldegg, Der Gipsbrenner, Gipser und Gipsbaumeister rc. Leipzig 1863.

leicht ein Todtbrennen desselben Statt; auch wird der Gips nicht von Brennstofftheilen verunreinigt oder theilweise reducirt.

Fig. 986.



Zu gleichem Zwecke erhitzt man wohl den Gips in gußeisernen Cylindern, mit oder ohne eine bewegende Schnecke im Innern, wie sie die Constructionen von Triquet und Guyant*), Coblet**), Pschow***) und Minrich†) besitzen. Die Cylinder werden bald durch eine eigene Feuerung, bald durch die abgehende Hitze aus Kalköfen erwärmt und haben einen periodischen oder continuirlichen Gang.

b) Bei Darstellung der ordinären Gipssorten, z. B. zur Mörtelbereitung, wird minder reines Material (Gipssteine) meist durch Flammenfeuerung erhitzt, indem man bei Schichtung von Stein und Brennmaterial die Temperatur und ein Todtbrennen des Gipses weniger in der Gewalt hat und leicht Schwefelcalcium und ein ungleichmäßig gebranntes Product entsteht. Doch findet wohl behuf Brennmaterialersparung eine Combination beider Methoden Statt. Seltener geschieht das Brennen in Meilern, als in Schachtöfen, letztere dann je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials mit oder ohne Rost. Das Feuern muß langsam und überhaupt mit großer Vorsicht geschehen. Man legt die Brennöfen möglichst nahe den Gipsbrüchen.

Die einfachste Vorrichtung zum Gipsbrennen besteht in einem an 3 Seiten mit Mauern umschlossenen, mit einem Dache versehenen Raume von etwa 18 Fuß Länge, 9 Fuß Breite und 9 Fuß Höhe, auf dessen Sohle man von vorn nach hinten zu aus dicken Gipsstücken in etwa 3 Fuß Abstand kleine gewölbte Canäle herstellt, darauf Gips stürzt und in denselben von der Vorderseite aus mit Holz oder Torf feuert. Auch schließt man wohl den Raum bis auf Schüröffnungen an der Vorderseite und durch ein mit Zuglöchern versehenes Gewölbe nach oben.

Vollkommener wird bei ähnlicher Befeuerung das Brennmaterial in Schachtöfen ausgenutzt, wie sie z. B. in den vielen Gipsbrennereien bei Osterode am Harze üblich sind, nämlich von der Gestalt abgestumpfter Kegel, die große Grundfläche nach oben und an der Vorderseite durch eine senkrechte Mauer mit 2 Feuergassen begrenzt. Seltener haben die Oefen die Gestalt eines Würfels mit abgerundeten Verticalkanten. Gewöhnlich liegen zwei Oefen am Bergabhang zusammen in einem Gebäude oder im Freien und werden letzterenfalls nach fertigem Brande mit einem transportablen Dache überdeckt und durch eine sie umgebende Planke vor den atmosphärischen Einflüssen geschützt. Der Gips wird meist im Tagelohn mittelst Spitzhacke oder Bohrens und Schießens gewonnen und aus den Brüchen in 5 Fuß langen, 2 Fuß breiten und 20 Zoll hohen Karren nach den Oefen gefahren, welche z. B. 20 Fuß Höhe, unten 17, oben 19 Fuß Länge, unten 19 und oben 21 Fuß Breite haben. Die vordere verticale Mauer mit den beiden 6 Fuß hohen und $2\frac{1}{2}$ Fuß breiten Schürgassen ist an 8 Fuß, die Seitenmauern gegen 6 Fuß dick und aus Rauhkalk hergestellt. Beim Füllen des Ofens werden zunächst auf der Sohle aus lose über einander gesetzten groben harten Gipssteinen (Bankfteinen) in der Verlängerung der beiden Schüröffnungen in der Vorwand etwa 6 Fuß hoch zwei Canäle bis nicht ganz an die Hinterwand gebildet, an letztere einige Holzklüfte gestellt, die Canäle mit Längssteinen überdeckt und die Räume zwischen denselben in der Mitte und an den Seiten (2 Fuß breit) mit Holz ganz ausgefüllt. Hierauf stürzt man von oben eine $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß starke Lage von groben Steinen (Füllsteinen), höchstens von der Größe $\frac{1}{16}$ Himtens à $1\frac{1}{4}$ Cubikfuß oder 31,15 Liter ein, bringt darauf eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuß hohe Schicht Holz (Halbholz genannt, weil dasselbe einige Fuß von der Vorderwand entfernt bleibt), darauf eine $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß hohe Schicht Füllsteine, wieder $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuß hoch Holz bis ganz nach der Vorderwand hin (Vollholz) und darauf kleine Steine (Krabbel) 5 bis 6 Fuß hoch, bis der Ofen schlicht voll geworden. Auf diese kommt wieder eine 18 Zoll hohe Holzlage (Schlichtholz), darüber schräg anlaufend 3 Fuß hoch Füllsteine, nachdem diese mit kleinen Steinen egal gemacht, wieder eine Holzschicht von $1\frac{1}{2}$ Fuß Dicke (Kopfholz) und zuletzt noch 3 bis 4 Fuß hoch Füllsteine, darüber kleine Steine und endlich rings auf den Kopf eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß starke Schicht Kläre, so daß der meilerartige Aufsatz 10 bis 12 Fuß und mehr über den Ofen emporragt. Soll der Brand beginnen, so richtet man zunächst vorn in jeder Schüröffnung einen Rost in der Weise her, daß man 3 Paar gußeiserne Böcke in der Feuergasse aufstellt, je 2 zusammengehörige durch Quereisen verbindet und in deren Vertiefung 10 etwa $3\frac{1}{2}$ Fuß lange Roststäbe legt, welche sich etwa 20 Zoll über der Sohle befinden. Statt eines solchen eisernen Rostes richtet man wohl auf der Sohle der Schürcanäle 2 Fuß hohe Steinplatten auf, welche in Zwischenräumen mit Querplatten rostartig bedeckt werden.

*) Dingler's Journ. 125, 42.
**) Gén. industr. 1858, p. 129.
***) Wagner's Handb. d. Technol. II, 528.
†) Polyt. Centralbl. 1852, S. 1336.

Man fängt gewöhnlich Morgens 5 Uhr an, 3 bis 4 Stunden langsam auf dem Roste mit Holzklüften zu feuern, verstärkt dann die Feuerung und unterhält sie den ganzen Tag und die folgende Nacht bis zum anderen Morgen, bis die Steine in den Gassen völlig rothglühend geworden sind und das Kopfholz Feuer gefangen hat. Alsdann hat sich das Haufwerk gesetzt, worauf man entweder nur die entstandenen Löcher mit Holz ausfüllt oder rings um den Rand Holz bringt und auf dasselbe wiederholt Füllsteine und Krabbel so oft nachschüttet, als sich das Haufwerk setzt. Dies dauert etwa den zweiten Tag und die zweite Nacht hindurch. Am Morgen des dritten Tages pflegt der Ofen ganz niedergegangen und das Haufwerk mit der Schachtmündung egal zu sein. Man legt dann nochmals Kopfholz auf, stürzt Steine auf dasselbe und überzieht das Ganze mit angefeuchtetem Krabbel, damit die Hitze nicht zu rasch entweicht und der Gips besser gaart. In diesem Zustande läßt man den Ofen gewöhnlich den vierten Tag, stößt dann durch die Schüröffnungen die Gewölbe ein und räumt den Ofen aus (**Ausmahlen**), wobei ein Dach über demselben vorhanden sein muß. Schlecht gebrannte Stücke von schwärzlicher Farbe werden ausgehalten und nur mitverwendet, wenn man einen rasch erstarrenden Gips haben will. In den ersten 20 bis 24 Stunden sind 2 Mann unten mit Feuern beschäftigt, dann wird dasselbe unterbrochen und die folgenden 24 Stunden sind gegen 8 Mann oben zum Nachfüllen erforderlich. Das Füllen eines Ofens dauert mehrere Tage. Der Gips wird auf die später angegebene Weise gemahlen. Ein Ofen von den angegebenen Dimensionen liefert durchschnittlich nach jedem Brande 600 Malter*) = 236 Ctnr. gemahlenen Gips. Die Selbstkosten für diese 600 Malter Gips betragen:

Für 1 Ofen voll Gips zu brechen: 6 Mann in 14 Tagen à Tag 10 Gr. = 28 Thlr. Arbeitslohn; für 12 Pfd. Pulver à 10 Gr. = 4 Thlr.; für Gezähe 2 Thlr., zusammen	34 Thlr.
Anfuhr vom Bruche bis zum Ofen	25 „
Für Aufladen des Gipses im Bruche, Abladen beim Ofen und Einwerfen in denselben, 3 Mann für 4 Tage à 10 Gr.	4 „
40 Malter à 80 Cubikfuß und 2½ Thlr. Fichtenholz	100 „
Mahlen von 600 Maltern durch 2 Mann in 12 Tagen à 10 Gr.	8 „
Für Mühlenreparatur	3 „
Kosten für 600 Malter gemahlenen Gips	174 Thlr.
„ „ 1 „ „ „	8,7 Gr.

Die Selbstkosten variiren nach dem Festigkeitsgrade des Gipses im Bruche und der davon abhängenden leichteren und schwereren Gewinnung (1 Mann kann danach in einem Tage ½ bis 10 Malter rohen Gips gewinnen), nach der Qualität des Holzes, den Witterungsverhältnissen, namentlich nach dem Windzuge. Selten braucht man unter 40 Malter Holz, häufig bis 45 Malter. Ein großer würfelförmiger Ofen mit abgerundeten Verticalkanten von 20 Fuß Seite liefert bei ähnlichen Selbstkosten mit 36 bis 40 Malter Holz (je nachdem man Buchenholz à Malter zu 3 Thlr. 7½ Gr. oder Tannenholz zu 2 Thlr. 15 Gr. anwendet) 1018 Malter = 4000 Ctnr. gemahlenen Gips.

Vortheilhafter hinsichtlich der Brennstofferſparung sind die **Oefen mit Rost**, und zwar gestattet **Scanegatty's Ofen mit seitlichem Rost***) für Steinkohlenfeuerung (Bd. I. S. 57, Fig. 8) eine gute Leitung der Temperatur und man vermeidet ein Ueberhitzen des Gipses, weil das Heizen weniger durch die Flamme, als durch heiße Feuerluft geschieht. Ein solcher Ofen faßt 220 Cubikfuß Gips. Man feuert so lange, als die bei den Registern entweichenden Gase eine daran gehaltene kalte Glasplatte noch befeuchten. Man verschließt dann sämmtliche Oeffnungen und läßt 15 Stunden langsam abkühlen, wobei die im unteren Theile enthaltene stärkere Hitze sich gleichförmig über den ganzen Inhalt des Ofens verbreitet. Die Kosten sollen um die Hälfte billiger sein, als bei der herkömmlichen Gipsbrennerei mit Holz und Torf.

Dumenil's Gipsbrennofen**) (Fig. 987 u. 988) ist von ähnlicher Wirkung, nur befindet sich der

Fig. 987.

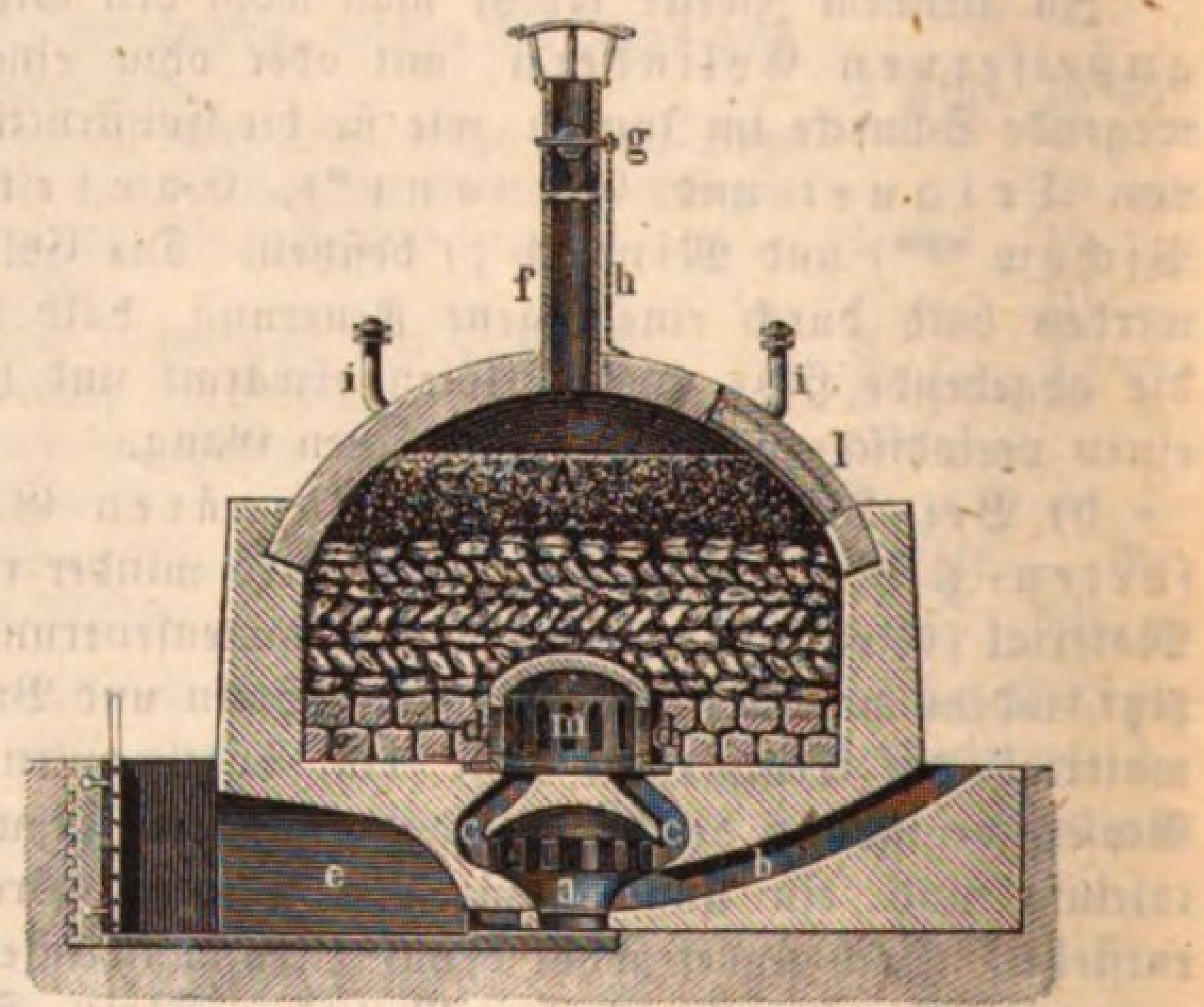
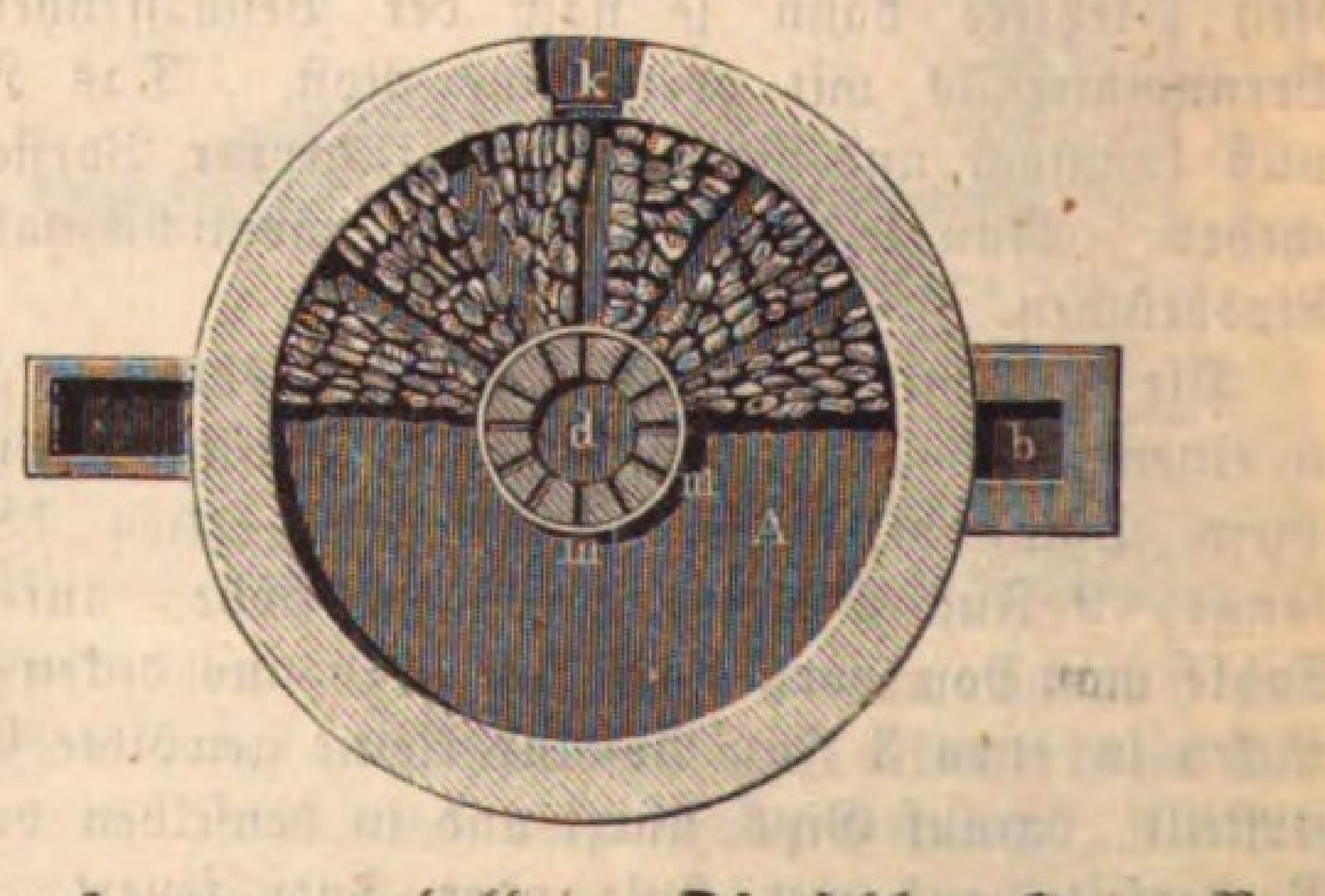


Fig. 988.



Feuerungsraum unterhalb der Ofensohle. Gutes Product und erhebliche Brennstoffersparung sind Vortheile dieses Ofens. *a* Feuerungsraum, 1,6 Meter unter dem

*) 1 Malter = 6 Himten = 1,369 Hectoliter; 1 Himten = 1¼ Hannov. Cubikfuß = 31,15 Liter = 65,5 Pfd. — Lüneburger Gips in Tonnen zu 360 Pfd. — Gips von Sperenberg in der Kurmark in Tonnen (à 5 Berl. Scheffel) zu 805 Pfd.; 1 Ctnr. roher Gipsstein giebt ¾ Berl. Scheffel Gipsmehl; spec. Gew. des rohen Gipses 2,199 bis gebrannten 1,810.

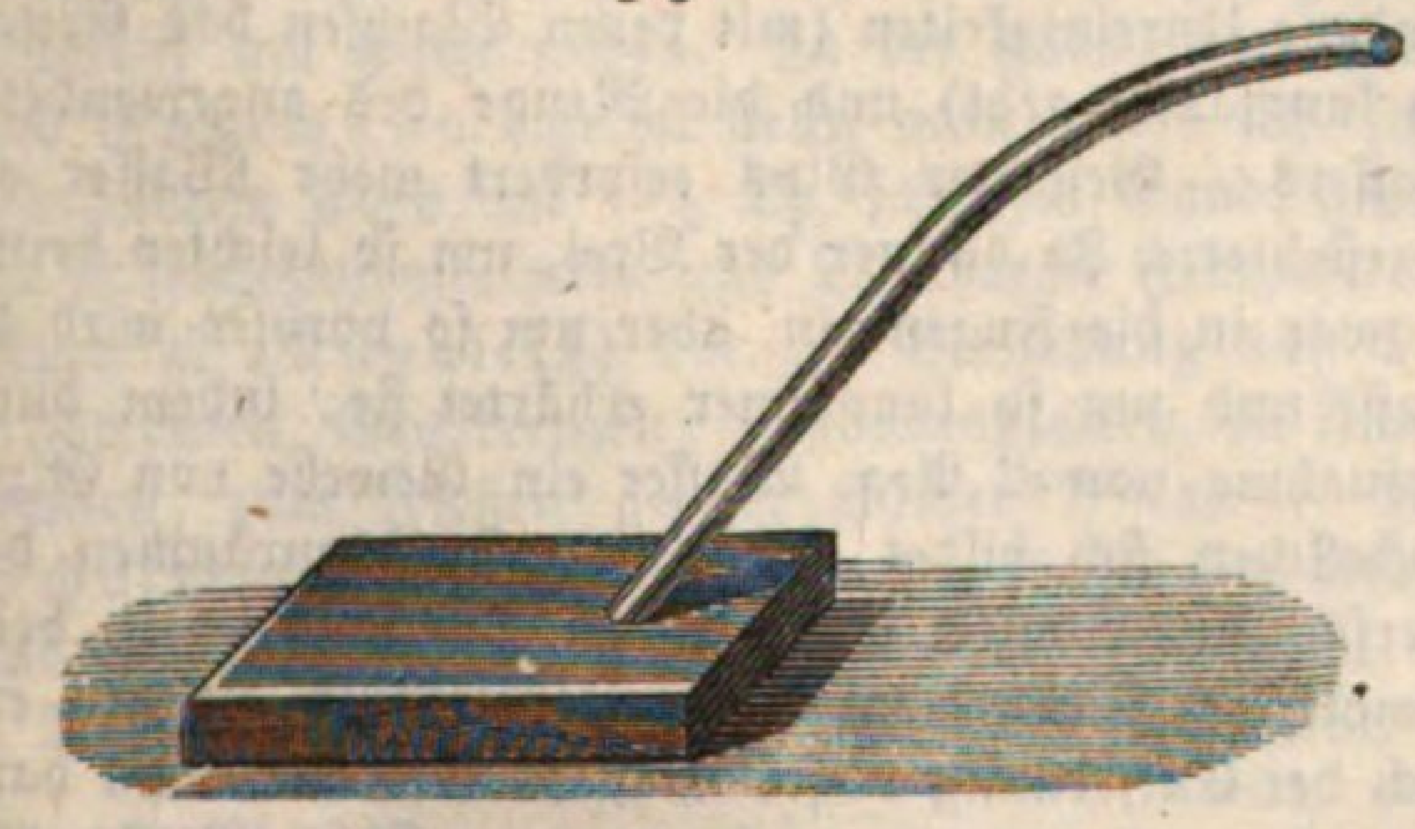
*) Dingler's Journ. 67, 193.
**) Dingler's Journ. 141, 93; 175, 206.

Fußboden. *b* Canal zum Schüren und zur Luftzuführung. *c* 12 Canäle zur Abführung der Feuerluft in die 1 Meter weite Haube *d*, aus welcher sie abermals durch 12 seitliche Oeffnungen *m* von 0,7 Meter Höhe in den Brennraum *A* tritt und sich in der Gipsmasse vertheilt. *e* zum Aschenfall führendes Gewölbe. *f* Esse mit Register *g*, durch die Kette *h* zu reguliren. *i* Zugröhren, durch aufgelegte Thondeckel verschließbar. *k* und *l* Chargiröffnungen, durch Eisenthüren verschließbar, erstere auch zum Entleeren. Man ordnet den Gips in der Weise im Ofen an, daß man zu unterst grobe Stücke von etwa 40 Centimeter Länge, 30 Centimeter Höhe und 20 Centimeter Dicke in Zwischenräumen hochkantig aufstellt, vor den Oeffnungen *m* breitere Zwischenräume läßt, über die unterste Reihe eine zweite aus quer darüber auf die schmale Seite gelegten Stücken bringt, so mit dem Füllen bis zu einer gewissen Höhe fortfährt, dann die letzte Füllung durch *k* und *l* einbringt und beide Oeffnungen verschließt, indem man nach oben hin immer kleinere Stücke nimmt. Man beginnt alsdann unten ein etwa vierstündiges gelindes Feuer, welches man während der folgenden 8 Stunden verstärkt. Anfangs zündet man auch zur Erzeugung von Zug über der obersten Gipslage etwas Reisig an. Nach 12 Stunden hört man mit dem Feuern auf, schließt dann alle Oeffnungen, breitet zur Verlangsamung des Zuges 5 bis 6 Centimeter grobes Gipspulver, welches gleichzeitig gebrannt wird, auf dem Gips im Brennraum aus, läßt 12 Stunden erkalten und zieht dann aus.

Violette *) brennt den Gips in einem Schachtofen mit überhitztem Wasserdampf, wodurch sich ein sehr gleichmäßiger Hitzgrad erzielen läßt, der Wassergehalt des Gipses in Dampf verwandelt und von dem überhitzten Dampf mitgenommen wird. So rationell das Verfahren auch ist, so steht demselben doch die Kostspieligkeit der Apparate, ihre häufig erforderliche Reparatur, ein großer Raum- und Brennmaterialbedarf ꝛc. entgegen. Man brennt auch wohl Gips in Oefen mit continuirlichem Betriebe, ähnlich den Kalköfen dieser Art (S. 592).

Mahlen des Gipses **). Der gebrannte Gips wird seltener mit hölzernen Schlägeln von 5 bis 8 Centimeter Stärke, 30 bis 45 Centimeter Länge und 20 bis 25 Centimeter Breite (Fig. 989) oder unter

Fig. 989.



*) Dingler's Journ. 112, 360.
**) Heusinger l. c. S. 47; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. Bd. 4, S. 356. 1865.

Stampfwerken zerkleint, als gemahlen und in diesem Zustande in Fässern trocken aufbewahrt oder in den feineren Sorten zuvor noch gesiebt. Die Mühlen, entweder mit verticalen Steinen (Trott- oder Kollermühlen, II. 95) oder mit horizontalen und dann gewöhnlichen Mahlmühlen ähnlich, werden gewöhnlich, z. B. bei Osterode, durch ober- oder unterschlächtige Wasserräder bewegt, seltener durch Dampfmaschinen. In ersterem Falle pflegen die Zähne des auf der Wasserradwelle sitzenden Kammrades in ein kleines Getriebe zu greifen, dessen verticale Spindel durch den festliegenden, mit Holz ausgefütterten Unterstein von etwa $3\frac{1}{2}$ bis 4 Fuß Durchmesser und 18 Zoll Höhe hindurchgeht und an ihrer Spitze mittelst eines Querarmes (Haue) den Läufer faßt. Das untere Ende der Spindel läuft in einer Pfanne, die auf einem Querbalken befestigt ist. Dieser ruht an seinem Ende in einem Gerüste und kann mittelst einer Schraube an dem einen Ende in die Höhe gehoben werden, wenn der Läufer gestellt werden soll. Die Mühlsteine sind mit einem Gehäuse umgeben, die gröblich zerschlagenen Steine werden ihnen durch einen Rumpf zugeführt und das Gemahlene nach unten durch eine Oeffnung in einen schrägen Canal entlassen. Als die besten Mühlsteine hat man zu Osterode die französischen (von Mosqua in Hildesheim von 4 Fuß Durchmesser zu beziehen) befunden; es genügen jedoch auch die billigeren Grauwinkler und die noch billigeren, aber weicheren Mindener Mühlsteine. Auch Granitsteine (von L. Nordhausen in Hasserode bei Wernigerode), Quarzmühlsteine von Elfensteiner Quarz (Mauermeister Troll in Harzburg) und Mühlsteine von französischen Feuersteinen (von Kraus u. Co. in Quedlinburg) kommen wohl zur Anwendung. Die Osterwalder Steine sind die schlechtesten. Eine solche Mühle mit 7 Fuß hohem oberschlächtigen Wasserrad bei 4 Fuß Schaufelbreite liefert pr. Stunde gegen 30 bis 33 Ctnr. gemahlenen Gips.

In einer ebenfalls bei Osterode befindlichen vollkommneren Gipsmühle treibt eine Balancir-Dampfmaschine mit Meyer'scher Expansion von 15 bis 20 Pferdekräften drei Mühlgänge und setzt außerdem noch die zur Erzeugung der feineren Gipssorten erforderlichen Sieb-, Beutel- und Schlämmvorrichtungen in Bewegung. Das stehende conische Rad auf der Betriebswelle, welche pr. Minute 36 Touren macht, hat 56 Zähne und greift in ein horizontales conisches Rad mit 40 Zähnen, an dessen stehender Welle mit 50,4 Touren sich das horizontale Kammrad mit 96 Zähnen befindet. Dieses setzt 3 Gänge in Bewegung, indem es in horizontale Getriebe mit 41 Zähnen eingreift, an deren Achse sich der Läufer befindet, welcher pr. Minute 118 Touren macht. Der Gips wird zwischen cannelirten Walzen von 18 Zoll Länge und 18 Zoll Durchmesser zerkleint und durch einen Canal der Mühle zugeführt, welche mit einem Gang pr. Stunde 40 bis 50 Ctnr. gemahlenen Gips liefert.

Bei feineren Gipssorten wird daselbst das Gemahlene durch einen Elevator in ein im obersten Stock befindliches Cylindersieb gehoben, die erfolgende Gröbe nochmals gemahlen und das Siebfeine auf im zweiten

Stock befindliche 6 Beutelwerke vertheilt, in welchen mittelst schnell umgehender Schrauben das Material gegen feststehende Gazesiebe geschleudert wird. Die Siebgröbe kommt abermals zum Mahlen und das fertige Gut wird aus dem das Beutelwerk umgebenden Kasten durch eine Schraube herausgetrieben. Die Qualität der daselbst fabricirten Gipssorten und damit ihre Verwendbarkeit hängt ab von der Beschaffenheit des Gipses (sorgfältige Separation rein weißer und blauer Steine), von dem Grade des Brennens (ob der Gips in Stücken gebrannt oder zuvor zwischen Walzen und auf Mühlen zerkleint und dann erst gebrannt ist) und dem Grade der Feinheit.

Minide's Gipsmühle*) — eine stehende gußeiserne Scheibe mit facettirten Zähnen an beiden Seiten, mittelst eines Krummzapfens in einem Gehäuse mit entsprechenden Vertiefungen hin und her bewegt — liefert in einer Stunde 700 Kilogr. Gips.

Wo Wasser-, Dampf- und Thierkräfte fehlen, bedient man sich wohl einer trommelförmigen Handmühle mit Kugeln.

Eine Kollermühle mit 2 aufrecht gehenden Steinen von 4 Fuß 8 Zoll Durchmesser und 11 Zoll Höhe mit 13 Umgängen pr. Minute liefert in 1 Stunde 400 bis 500 Pfd. Dünggips, welcher zur gänzlichen Zerkleinerung noch unter horizontale Steine gebracht werden muß.

1 Cubikfuß preuß. Gipsstein**) wiegt bei 1,87 spec. Gew. durchschnittlich 115 Pfd., erleidet beim Brennen einen Verlust von 21 Proc. dem Gewichte nach; 1 Ctnr. preuß. giebt etwa 12 Metzen, 1 Cubikfuß $15^3/_4$ bis $17^1/_4$ Metzen fertigen Gips. 1 Scheffel gebrannter Halberstädter Gips wiegt 134 Pfd. und giebt bei dicker Einrührung $2^2/_3$ Cubikfuß harte Masse; 1 Scheffel gebrannter Speerenberger Gips, in Berlin häufig angewendet, wiegt 98 Pfd., giebt dünn eingerührt $2^2/_3$, dick eingerührt 2 Cubikfuß harte Masse.

Prüfung des Gipses. Dem rohen Gips kann eisenschüssiger Thon, Quarzsand, kohlensaurer Kalk, Cölestin und Schwerspath beigemengt sein, häufig durch eine aufmerksame äußerliche Untersuchung zu erkennen. In geringerer Menge vorhanden, sind diese Substanzen nahezu wirkungslos, können aber, wenn der Gehalt daran größer, den gebrannten Gips verschlechtern. Durch eine chemische Analyse (Rivot-Remelé l. c. II. 341) läßt sich ihre Menge bestimmen. Will gebrannter Gips kein Wasser aufnehmen und nicht erhärten, so bestimmt man seine Wassermenge durch Erhitzen einiger Gramm in einem Tiegel und Wiederwägen. Findet kein Verlust Statt, so hat man es mit Anhydrit oder todtgebranntem Gips zu thun; findet man die entsprechende Wassermenge (20 bis 21 Proc.) und der Gips wollte nicht erhärten, so hat er schon vorher Wasser angezogen. Auch bei Gemengen von rohem Gips und Anhydrit läßt sich nach dem Wasserverlust der Gehalt an ersterem berechnen. Durch einen Gehalt des Gipses an Kohlensäure wird das Resultat alterirt, desgleichen kann durch einen Thongehalt bei zu starkem Erhitzen im Tiegel Schwefelsäure ausgetrieben werden.

Anwendung. Folgende sind die hauptsächlichsten Verwendungen des Gipses:

a) Derselbe wird in seinen besseren Varietäten im rohen Zustande mechanisch verarbeitet, z. B. Alabaster zu Säulen, Vasen, Uhrgehäusen, Tischplatten, Statuen, der körnige Anhydrit (Vulpinit) auch wohl zu Tischplatten, Gesimsen u. dgl., der Fasergips zu convex geschliffenen Gegenständen, Perlen &c. und als Streusand. Wegen seiner wenn auch nur geringen Löslichkeit im Wasser wird der Gips selten zu Bausteinen verwendet. Als weiße Farbe (Annaline) wird der völlig todtgebrannte, gemahlene und geschlämmte Gips benutzt, um den im Steinbruche Carclase bei Austel in Cornwall gewonnenen Chinathon bei der Fabrikation von Visitenkartenpapier &c. zu ersetzen. Als Versatzmittel für andere Farben dient gebrannter, mit Wasser erhärteter, gepulverter, naß gemahlener, getrockneter und trocken pulverisirter Gips. In zu großer Menge anderen Farben zugesetzt, ertheilt er denselben den Fehler, daß sie beim Anstriche nicht aus dem Pinsel lassen wollen.

b) Als Düngmaterial, besonders für Klee und Hülsenfrüchte, wird der Gips im rohen und gebrannten Zustande angewendet, indem derselbe Ammoniak absorbirt (S. 617), hauptsächlich aber an den Boden einen Theil seines Kalks gegen Eintauschung von Magnesia und Kali abgiebt, welche Stoffe im Boden durch Gips verbreitbar gemacht werden. Düngesalz des Erfurter Salzbergwerks enthält nach Tromsdorf 71,75 schwefelsauren Kalk, 23,52 Chlornatrium, 3,28 Wasser, 1,45 Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia und kohlensauren Kalk. In Verbindung mit Kohle giebt der Gips ein ausgezeichnetes Desinfectionsmittel und mit Dünger, Excrementen &c. gemeinschaftlich ein sehr gutes Düngemittel*).

c) Als Mörtel (Sparkalk). Man rührt 2 Vol. gebrannten Gips mit 1 Vol. Wasser möglichst rasch zu dünnem Brei an, welcher alsbald zu einer festen, zusammenhängenden Masse ohne bedeutende Härte erstarrt und möglichst rasch verbraucht werden muß. Auf die Schnelligkeit des Erstarrens ist von wesentlichem Einfluß der Grad des Brennens (Gips mit noch 4 bis 5 Proc. Wasser wird härter, als völlig gaar gebrannter), vorhandene Unreinigkeiten (mit deren Wachsen das Erstarren langsamer geht) und die Menge des angewendeten Wassers. Gesiebter Gips erfordert mehr Wasser als ungesiebter. Je dünner der Brei, um so leichter dringt er zwar in die Fugen ein, aber um so poröser wird die Masse und um so langsamer erhärtet sie, indem durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser ein Gewebe von Gipskrystallchen sich bildet, in deren Zwischenräumen das überschüssige Wasser, Gips lösend, sich ansammelt, beim allmäligen Verdunsten den gelösten Gips absetzt; erst nach der Entfernung dieses Wassers wird der Gips hart, hält aber mehr als der ursprüngliche Gips Wasser (26

*) D[illegible] n. 169, 331; auch 143, 321;
[illegible] 16 Metzen = $^{16}/_9$ Cubikfuß

*) Dingler's Journ. 114, 64.

bis 28 Proc.) zurück. 1 Gewichtstheil Gips erfordert zur dünneren Einrührung $^3/_4$ Th., zur dicken $^5/_8$ Th. Wasser. Bei einem großen Ueberschuß von Wasser bindet der Gips nicht.

An feuchten Orten ist der Gipsmörtel wegen seiner Auflöslichkeit nicht mit Vortheil anzuwenden; erhärteter Gips wird beim längeren Eintauchen in Wasser weich und zerfällt. Auch muß man die Benutzung des Gipsmörtels im Winter vermeiden, weil das absorbirte Wasser friert und den Zusammenhang der Masse stört. Bei Mauerüberzügen wird zuerst grober, dann feiner Mörtel aufgetragen und mehr oder weniger Wasser zugesetzt, je nachdem man will, daß das Auftragen länger oder kürzer dauern soll. Um einen feinen Wandputz herzustellen oder ein schnelleres Hartwerden herbeizuführen, versetzt man wohl Kalkmörtel mit etwas Gips. — Estriche aus Gips werden auf die Weise hergestellt, daß man auf eine Unterlage von trockner Erde etwa 1 Zoll hoch trocknen reinen Sand bringt, darauf den Gipsbrei aufträgt, diesen nach etwa 24 Stunden, wenn er hinreichende Festigkeit erhalten hat, wiederholt mit der geraden Fläche halbrunder Hölzer schlägt, mit kleinen eisernen Kellen glättet oder mit Hobeln abhobelt, mit Leinöl tränkt und mit Blutstein polirt. Sollen farbige Figuren darin angebracht werden, so legt man vor dem Gipsgießen an die betreffenden Stellen Modelle, nimmt diese nach dem Festwerden des Gipses heraus und gießt die entstandenen Vertiefungen mit farbiger Gipsmasse aus. Beim Gießen der Estriche ist noch zu berücksichtigen, daß sich der Gips beim Erstarren um etwa 1 Proc. ausdehnt. Zur Verzögerung des Erstarrens des Gipses wendet Casendini*) Boraxlösungen von verschiedenem Grade der Concentration an. Nach Chantly**) findet der Gips in Paris beim Häuserbau die verschiedenste Verwendung. Zu rauherem Verputz und zu den Mauerarbeiten nimmt man ungesiebten Gips, zu feineren gesiebten. Letzterer braucht auf 25 Th. 30 Th. Wasser zum Löschen, ersterer nur 18 Th. Derselbe giebt spiegelglatte Wände, welche nur eines Firnisses bedürfen.

Während, wie bemerkt, reiner Gipsmörtel nicht wetterbeständig ist, so erhält scharf gebrannter, langsambindender Gips durch gewisse Zusätze (scharfen Sand und größere Steine, wie Flußkiesel, Abfälle von Bruchsteinen ꝛc.) die Eigenschaft, in ganz kurzer Zeit die Festigkeit, Dauerhaftigkeit und Wetterbeständigkeit sehr alter Gipsmauerwerke zu erlangen, wie sie sich z. B. zu Osterode am Harze finden. In der Fabrik von Busse und Rohrmann daselbst stellte man aus 1 Th. scharf gebranntem Gips mit $1^1/_2$ Th. scharfem Sand, gepochten Eisenhohofenschlacken und Oberharzer Fluthafter ein Material (Annalith) dar zur Herstellung von Bauornamenten, Grabkreuzen, Fußbodenplatten, zu Fundamenten, zum Gießen ganzer Häuser***) ꝛc. — Nach Schöttler erhält man einen guten künstlichen Cement aus 6 Th. Gips, 3 Th. gebranntem Ziegelmehl und 4 Th. Eisenhohofenschlacken, gemahlen, feingesiebt, mit Wasser zur gewöhnlichen Mörtelconsistenz angerührt, kurz vor dem Gebrauche mit 2 Th. gesiebter Eisenfeile versetzt und aufs stark angefeuchtete Mauerwerk aufgetragen. Guten Gipsstuck für Ornamente liefern gleiche Theile Aetzkalk und Gipsmörtel oder 4 Th. Gips, 3 Th. Aetzkalk und 3 Th. feiner Sand.

Nach Wallace bestand ein ägyptischer Mörtel von der großen Cheopspyramide, von der inneren Kammer (a) und von der Außenseite (b) aus:

	a.	b.
Wasserhaltigem schwefelsauren Kalk	81,50	82,89
Kohlensaurem Kalk	9,47	9,80
Kohlensaurer Magnesia	0,59	0,79
Eisenoxyd	0,25	0,21
Thonerde	2,41	3,00
Kieselsäure	5,30	4,30
	99,52	100,99

Es scheint in diesem Mörtel der theilweise gebrannte Gips mit gebranntem Kalk, gemahlenem Kalkstein oder Mergel und grob gepulvertem Gips versetzt zu sein, welcher letzte, ähnlich wie der Sand bei unseren Mörteln, das zu starke Schwinden verhüten soll. Die Kieselsäure rührte nicht von Sand her, sondern war an Thonerde gebunden.

d) Zur Herstellung von Gipsabgüssen in Formen*). Zur Vervielfältigung von Kunstwerken ꝛc. gießt man Gipsbrei in Formen, deren Herstellung je nach der mehr oder weniger einfachen Gestalt des Gegenstandes mehr oder weniger schwierig ist. Bald bestehen die Formen aus einem Stück, bald sind sie mehrtheilig, bald muß man einzelne Theile formen und sie nachher aus der Hand zusammenfügen, bald umgießt man das ganze Modell mit einer Gipsmasse und zerlegt diese zum Herausnehmen des Modells in einzelne Theile, oder am besten gießt man stückweise auf dem Modell. Die Formen bestehen am häufigsten aus mit Oel oder einem Gemisch von Oel und Seife getränktem Gips (II. 1167). Neuerdings wendet man sehr häufig Leimformen**) an, welche wegen ihrer Elasticität das Ausheben selbst stark einspringender Vertiefungen und unterschnittener Theile gestatten. Eine einzige oder einige Theile einer Leimform genügen, wo eine Gipsform aus vielen Theilen bestehen müßte. Etwa in 1 Zoll Entfernung wird das Modell mit einer Einfassung aus Thon versehen, der Zwischenraum mit einer heißen, möglichst starken Auflösung von Tischlerleim vollgegossen, nach dem Erkalten die Thonhülle beseitigt, die Leimhülle in einzelne Theile zerschnitten, jeder derselben geölt und das Ganze mit Bindfaden zusammengebunden, worauf die Form zur Aufnahme von Gipsbrei fertig. Wegen Austrocknens bleiben die Formen nicht lange brauchbar, dies ist aber der Fall, wenn man sie aus einem Gemisch von Leim und Syrup, wie solches zu Buchdruckerwalzen üblich, herstellt.

Von wesentlichem Einfluß auf den Ausfall des Gusses (seine Härte, Dichtigkeit, Schärfe) ist die Be-

*) Polyt. Centralbl. 1859, S. 1452.
**) Polyt. Centralbl. 1856, S. 1017.
***) Heusinger l. c. S. 283.

*) Prechtl, Techn. Encykl. I. 71. 3. Suppl. 1861, S. 425.
**) Menzel, Der prakt. Maurer. Halle 1862, S. 464.

schaffenheit des Gipses und die Anwendung eines dünneren oder dickeren Breies (S. 628). Man muß ihn stets mit einer größeren Menge Wasser anrühren, als der Gips chemisch zu binden vermag, erhält dann aber porösere, langsamer erstarrende Güsse, welche man nach Umständen gleich dadurch dichter, härter und fester machen kann, daß man die Rückseite des noch breiigen Gusses mit trocknem Gipspulver bestreut.

Manche Gegenstände gießt man zur Verminderung ihres Gewichts und zur Ersparung an Material in der Weise hohl, daß man in der Form zuerst sehr flüssigen Gipsbrei so lange umschwenkt, bis derselbe eben erstarrt ist, dann steiferen Brei zur Verstärkung der Masse umschwenkt. Seltener und nur bei einfachen, nicht runden Gegenständen und haltbaren metallenen Formen wird nach Abate's Verfahren*) in einer um ihre Achse drehbaren Trommel mit Wasserdampf behandelter Gips, nachdem er sein Gewicht um 28 Proc. vergrößert hat, als Pulver mittelst einer hydraulischen Presse in die Form eingepreßt.

Behuf Verkleinerung von Gipsabgüssen rührt man gebrannten Gips mit einem Gemisch von 2 Th. Wasser und 1 Th. 90-procentigem Alkohol an, thut den Brei in die eingeölte Originalform, nimmt den Abguß nach dem Erstarren ab und läßt ihn trocknen, wobei er sich um etwa $\frac{1}{25}$ seiner Abmessungen zusammenzieht. Macht man wiederholt von den entstandenen Abgüssen Formen und füllt diese, so erhält man allmälig immer kleiner werdende Abgüsse von vollkommenster Schärfe.

Zum Härten der weichen, leicht ritzbaren Gipsabgüsse hat man Leim, Alaun, Borax, Wasserglas und andere Mittel in Anwendung gebracht, welche von verschiedenem Grade der Wirksamkeit sind. Leim wendet man hauptsächlich zu dem später zu erwähnenden Stucco an. — Alaun kommt in der Weise zur Verwendung, daß man entweder die Gipsgegenstände nach Pauware längere Zeit (größere Büsten z. B. 3 bis 4 Wochen, kleinere 15 bis 30 Minuten lang) in eine heiße Auflösung von 1 Th. eisenfreiem Alaun in 5 bis 6 Th. Wasser taucht, sie herausnimmt, Alaunlösung darüber schüttet, wobei sich der erkaltete Gegenstand mit einer Krystallschicht überzieht, ihn trocknen läßt, mit Sandpapier polirt und endlich mit einem feuchten Tuche die letzte Politur giebt. Oder nach Greenwood und Elsner behandelt man die gebrannten Gipsstücke oder Pulver, so wie sie aus dem Ofen kommen, mit Alaunlösung, brennt sie nach dem Trocknen nochmals bei gleichmäßiger Rothglühhitze, pulvert die Masse und macht sie mit einer Alaunlösung (mit $\frac{1}{13}$ bis $\frac{1}{12}$ Alaun) an. Die daraus gefertigten Gegenstände erhärten langsamer und nehmen nach einiger Zeit die Härte des Alabasters und Marmors bei Durchscheinheit an dünnen Theilen an und lassen sich mit nassen Tüchern abwaschen, verlieren selbst bei längerem Eintauchen in kochendes Wasser nichts von ihrer Härte. Faustgroße gebrannte Gipsstücke, 2 bis 3 Stunden in Alaunwasser von 35° C. mit 12 Proc. Alaun gelegen, gelinde getrocknet und noch einmal gebrannt, erhärten nach 55 bis 60 Minuten. Durch Zusatz von $\frac{1}{16}$ Alaun und $\frac{1}{16}$ Salmiak auf 1 Th. Gips erhärtet derselbe rascher*). Man nennt mit Alaun gehärteten Gips wohl Keene's Marmorcement. — Von Borax löst man nach Keating 1 Th. in 9 Th. Wasser, taucht die Gipsstücke ein, glüht sie etwa 6 Stunden lang und mahlt sie hierauf, worauf sie beim Anmachen mit gelöstem Weinstein (1 Th. auf 11 Th. Wasser) eine langsamer erstarrende, aber stärker erhärtende Masse (Parian-cement) geben. — Wasserglas hat sich wenig bewährt; bei dem Austrocknen wittert aus dem nur wenig hart werdenden Gegenstande sehr bald schwefelsaures Kali und Natron aus. — Nach Knaur und Knop**) ist nachstehendes Verfahren das beste. Geronnene Kuhmilch (dadurch erhalten, daß man sie einige Tage an der Luft stehen läßt und dann den Rahm vollständig abnimmt) wird einige Zeit für sich geschüttelt, eine beliebige Menge davon in einem Glase tropfenweise unter starkem Rühren mit einem Pinsel mit so viel Aetzkalilösung (1 Th. Aetzkali in 5 Th. Wasser) versetzt, bis aller Käsestoff wieder aufgelöst und eine flockenlose trübe, aber ungefärbte Flüssigkeit entstanden ist, die mit etwa $\frac{1}{4}$ syrupdicker Kaliwasserglaslösung versetzt wird. Die unmittelbar vor dem Gebrauche zubereitete Mischung trägt man mittelst reiner Schweineborstenpinsel auf den Gegenstand rasch von oben nach unten auf, läßt ein oder mehrere Tage trocknen (wobei etwa sich zeigende schwarze Stellen von Schwefeleisen, durch das Eisen des Gipses und den Schwefelgehalt des Käsestoffs gebildet, verschwinden) und wiederholt das Verfahren so oft, bis die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit hervortritt. Bei fehlerhafter Zubereitung der Flüssigkeit oder wenn man einen Anstrich mehr gegeben hat, als gut ist, wäscht man ihn mittelst Kalkwassers ab, welches mit der Härteflüssigkeit zu käseartigen, leicht abwaschbaren Flocken gerinnt. Der nach dem Abwaschen wieder weiß gewordene Gegenstand kann nochmals sorgfältiger gehärtet werden. Der Gegenstand läßt sich ohne Gefahr mit einem mit Wasser getränkten Schwamm von Staub und Schmutz reinigen.

Das Enkaustiren der Gipsabgüsse***) (Herstellung einer transparenten, gewissen Marmorarten, Elfenbein oder wachsgetränktem Meerschaum ähnlichen Oberfläche, welche weniger schmutzt und sich abwaschen läßt) geschieht am häufigsten durch Einlegen der auf 88° C. erwärmten Gegenstände während 3 bis 4 Minuten in geschmolzene Stearinsäure, oder man streicht letztere bei größeren Gegenständen so oft auf, bis sie an den äußeren Kanten zu erstarren anfängt. Nach dem Erkalten bringt man durch Reiben mit einer weichen Bürste den gewünschten Glanz hervor. Einen röthlichgelben schönen Ton erzeugt man durch Zusatz einer sehr geringen Menge Drachenblut und Gummigutti, indem man damit eine geringe Menge Stearinsäure zusammenschmilzt und mit dieser gefärbten Masse die größere Menge Stearinsäure nach Erforderniß ver-

*) Dingler's Journ. 145, 286.

*) Dingler's Journ. 104, 158.
**) Dingler's Journ. 177, 486.
***) Polyt. Centralbl. 1855, S. 892, 1149; 1865, S. 1222; Chem. Centralbl. 1865, S. 1054; Deutsche Industrie-Ztg. 1865, S. 165, 428; Dingler's Journ. 178, 246.

setzt. Man muß den reinsten Gips (köllnischen oder aus Marienglas dargestellten) anwenden, weil sonst die Gegenstände, wenn auch vorher ganz weiß, ein schmutzig gelbes Ansehen erhalten. Paraffin ertheilt nach Angerstein dem Gegenstande im noch höheren Grade Durchscheinheit und erfordert nur ein Erhitzen desselben auf 63° C. Wiederhold tränkt die Gegenstände mit 1 bis 2 Th. Stearinsäure in 10 Th. Petroleumäther gelöst und reibt dieselben nach dem Verdunsten des Petroleums leicht ab.

Zum Reinigen beschmutzter Gipsabgüsse bestreicht man dieselben, nachdem sie mittelst eines zarten Federbesens abgeputzt, mit einem weichen Borstenpinsel mehrmals mit dickem Stärkekleister. Nach dem Trocknen blättert der Kleister von selbst ab und die Schmutztheile haften daran. Oder man rührt Permanentweiß (I. 716) mit Leimwasser zu einer dünnen Milch an und überstreicht die Figur 2 bis 3 Mal damit.

Als Gipskitt, z. B. zum Zusammenkitten zerbrochener Gipsbüsten, wendet man in obiger Weise mit Alaun getränkten Gips an oder reibt 4 Th. Gipspulver mit 1 Th. arabischem Gummi zusammen, rührt die Masse auf einer Glasplatte mit wenig kaltem Wasser (Eiweiß) zu einem dicken Brei zusammen und belegt damit in ganz dünner Lage die Endflächen der zu kittenden Stücke. Nach 12- bis 24stündigem Liegen in mittlerer Temperatur entfernt man vorsichtig den aus den Fugen herausgetretenen Kitt. — Ein guter Kitt erfolgt, wenn man 2 Th. Bleiweiß mit 1 Th. weißem Zucker zusammenreibt und das Gemenge mit einer dicken Lösung von Gummi arabicum anrührt.

Zum Bronziren der Gipsabgüsse, um ihnen ein schöneres Ansehen zu geben und dieselben gegen die Einflüsse der Witterung, Wasser, Staub 2c. zu schützen, stellt man zunächst ölsaures Kupfer- und Eisenoxyd dadurch her, daß man Aetznatronlauge mittelst Leinöls verseift, concentrirte Kochsalzlösung hinzufügt, die Seifenlösung so weit abdampft, bis sie oberflächlich eine etwas körnige Beschaffenheit annimmt, durch Leinwand seihet, das Filtrat mit kochendem Wasser verdünnt, nochmals filtrirt, eine Lösung von 4 Th. Kupfervitriol und 1 Th. Eisenvitriol in 5 bis 6 Th. heißem Wasser unter stetem Rühren allmälig hinzufügt, so lange der bräunlichgrüne Niederschlag sich noch vermehrt, diesen abfiltrirt, nochmals mit der Kupfereisenlösung in einem kupfernen Kessel auskocht, den Niederschlag mit warmem, dann kaltem Wasser decantirt, in einem Leinenbeutel auspreßt und trocknet. Nachdem 3 Pfd. Leinöl mit 24 Loth rother Glätte gekocht, durch Leinwand filtrirt und das Filtrat an einem warmen Orte geklärt worden, schmilzt man 30 Loth desselben mit 24 Loth trocknem ölsauren Kupfer- und Eisenoxyd und 10 Loth weißem Wachs in einer Porzellanschale in mäßiger Wärme, z. B. auf einem Wasserbad zusammen, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, und trägt die heiße Masse mit einem Pinsel auf den auf 60 bis 90° erhitzten Gegenstand auf. Man reibt, wenn man nach einigen Tagen keinen Geruch mehr bemerkt, die ganze Oberfläche mit Baumwolle oder einem feinen Leinenläppchen ab und bronzirt die hervorragenden Theile mit Musivgold oder Bronzepulver. Kleine Gegenstände taucht man wohl ganz in den Firniß ein und bringt denselben über Kohlenfeuer zum Eintrocknen. — Elsner löst den mittelst Palmölseife und Kupfer- und Eisenvitriollösung erhaltenen Niederschlag in einer Mischung von Wachs und Terpentinöl (Polyt. Centralbl. 1849, S. 1144). — Nach einem anderen Verfahren desselben legt man die gut ausgetrockneten Gegenstände in eine heiße klare verdünnte Seifenlösung bis zum völligen Vollsaugen, dann nach dem Trocknen an der Luft in eine kalte schwache Lösung von 4 Grünspan und 1 Eisenvitriol so lange, bis sich ein schöner patinaähnlicher Ueberzug erzeugt hat. Durch Wiederholung der Operation kann man die Färbung stärker machen. — Durch Reiben mit Graphit oder feinzertheiltem Antimon erhalten Gipsfiguren eine eisenähnliche Farbe, durch Anreiben eines Amalgams aus Wismuth, Zinn und Quecksilber eine weißliche Farbe.

e) Zur Herstellung von Stuck*) (künstlichem Marmor), den man häufig zur Verzierung von Wänden, Säulen 2c. braucht. Man rührt den Gips mit Leimwasser, dem etwas Zinkvitriollösung zugesetzt, an, trägt das Gemenge auf das Mauerwerk 2c., läßt vollständig erhärten, ebnet die Oberfläche erst mit grobem, dann mit feinem Bimstein, bringt eine neue Lage Gips, mit stärkerem Leimwasser angemacht, auf, reibt diese mit den Händen ein, polirt nach dem Trockenwerden mittelst sehr feinen Tripels und Leinwand, fährt dann mit einer in Olivenöl getauchten Bürste über die ganze Oberfläche und wiederholt, wenn sie trocken geworden, das Poliren mit Tripel und Ueberziehen mit Olivenöl noch einmal. Gefärbter Marmor wird durch Anrühren des Gipses mit Erdfarben erhalten; Metallfarben werden mit heißem Leimwasser angerührt und dann das Gipsmehl mit der noch warmen Brühe angemacht. Gebänderter Marmor erfolgt, wenn man aus gefärbtem Gips Kuchen macht, diese über einander legt, durchschneidet und die Platten alsdann über die Gegenstände ausbreitet. Zur besseren Nachahmung des natürlichen Marmors läßt Schall**) sich die verschiedenen Färbungen erst in der Gipsmasse erzeugen, wodurch der Marmor mehr verwaschen erscheint. Blau wird z. B. erzeugt durch Blutlaugen- und Eisenoxydsalz, Gelb durch Chrom- und Bleisalz 2c. Dieses Verfahren nennt derselbe Cämentypie. Die in neuerer Zeit zu architektonischen Zwecken häufig angewendete Scaliogla (von scaglia, Schuppe, Rinde) besteht aus einem Gemisch von feinem gebrannten Gips, rohem Gipsspath und Leimwasser. Statt des Leimwassers kann auch die theurere Hausenblasenlösung benutzt werden.

Von Keene's Marmorcement (Alaungips) wiegt 1 Tonne bester Sorte 295 bis 300, zweiter Sorte 276 bis 280 Pfd. netto. 1 Ctnr. mit $^3/_4$ bis $^5/_6$ Cubikfuß Wasser giebt 1 $^1/_3$ bis 1 $^7/_8$ Cubikfuß oder 1 Tonne 256 Cubikfuß $^1/_8$ Zoll starken Putz. Man trägt auf den gewöhnlichen Kalkputz einen Putz mit geschlämmtem Quarzsand $^1/_8$ Zoll dick auf, dann den

*) F. Fink, Der Tüncher, Stubenmaler, Stukkator und Gipser. Leipzig, Spamer 1866.
**) Dingler's Journ. 104, 312.

Cementüberzug. Zur Erhöhung des Glanzes dient ein Ueberzug aus 7 Loth weißem Wachs, 2 Loth Stearin und 20 Loth Terpentinöl.

f) Sonstige Verwendungen des Gipses sind zu Kitt, als Reagens in der analytischen Chemie ꝛc.

Schwefligsaurer Kalk, $CaO . SO_2 + 2$ aq. oder $CaSO_3 + 2$ aq. mit 35,9 Kalk, 41,03 schwefliger Säure und 23,07 Wasser.

Eigenschaften. Blaßgelbes Pulver, aus welchem durch Schwefelsäure oder Salzsäure schweflige Säure entwickelt wird.

Darstellung. Man löscht 28 Th. Aetzkalk mit 18 Th. Wasser, siebt, breitet das Hydrat 1 bis 2 Zoll hoch auf Hürden in Kammern aus oder bringt es in rotirende Fässer und leitet so lange schweflige Säure hinzu, bis die weiße Farbe in eine blaßgelbe übergegangen, die Wärmeentwicklung aufhört und eine in einer Glasflasche anhaltend geschüttelte Probe Geruch nach schwefliger Säure hinterläßt, wenn die Probe wieder herausgenommen worden.

Anwendung. Dieses Product ist von Anthon*) empfohlen worden, um der zum Bleichen und Conserviren dienenden schwefligen Säure bei Billigkeit und Haltbarkeit Transportfähigkeit zu verleihen. Man braucht die Säure nur durch Uebergießen des Körpers mit Schwefelsäure oder Salzsäure in einem gewissen Verhältniß zu entwickeln. Anthon hat Tabellen entworfen, aus welchen ersichtlich ist, wie viel schwefligsaurer Kalk und Säure zu nehmen, um flüssige schweflige Säure von beliebiger Stärke zu erhalten.

Unterschwefligsaurer Kalk, $CaO . S_2O_2 + 6$ aq. oder $CaS_2O_3 + 6$ aq. mit 21,5 Kalk, 36,9 unterschwefliger Säure und 41,6 Wasser.

Eigenschaften. Krystallisirt in sechsseitigen triklinischen Säulen, ist beständig, löst sich nahezu in 1 Th. Wasser von 2,7°, wobei die Temperatur auf — 0,5° sinkt. Die bei 10° gesättigte Lösung hat 1,300 spec. Gew. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol von 0,8234 spec. Gew.

Darstellung. Man rührt nach Laneau**) 4 Th. Aetzkalk mit 40 Th. Wasser zu Kalkmilch an und kocht mit 10 Th. Schwefelblumen, wobei Schwefelcalcium und unterschwefligsaurer Kalk entstehen ($3 CaO + 8 S = CaO . S_2O_2 + 2 CaS_3$). Durch die erhaltene Lösung leitet man schweflige Säure bis zum Farblos- und Neutralwerden, wo sich dann unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaurer Kalk bildet ($2 CaS_3 + 3 SO_2 = 2 (CaO . S_2O_2) + 5 S$). Man filtrirt und verdampft die Lösung unter 60° C. zur Krystallisation. Schwefelcalcium wandelt sich beim Liegen an der Luft in unterschwefligsauren Kalk um.

Anwendung. Das Salz ist officinell, dient zur Darstellung des Antimonzinnobers (I. 626) und nach Kiß Verfahren zur Ausziehung von Gold und Silber aus mit Kochsalz gerösteten Silber- und Golderzen (s. Silber). Das Doppelsalz von $2 (CaO . S_2O_2) + AgO . S_2O_2$ ist in Wasser leicht löslich, weniger löslich in Alkohol.

*) Din[illegible] Journ. 159, 137.
**) [illegible] 1863, S. 189.

Phosphorsaurer Kalk. Der Kalk verbindet sich mit einbasischer (Metaphosphorsäure), zweibasischer (Paraphosphorsäure) und dreibasischer Phosphorsäure, und zwar mit letzterer zu neutralem ($2 CaO . HO . {}_cPO_5$), basischem ($3 CaO . {}_cPO_5$) und saurem Salz ($CaO . 2 HO . {}_cPO_5$). Technisch wichtig sind hauptsächlich die beiden letzteren Salze.

Basisch-phosphorsaurer Kalk, $3 CaO . {}_cPO_5$ oder Ca_3PO_8 mit 54,2 Kalk und 45,8 Phosphorsäure.

Vorkommen*). Derselbe findet sich in allen drei Naturreichen, und zwar:

a) im Steinreiche als: Chlor-Apatit, $CaCl + 3 (3 CaO . PO_5)$ mit 6,81 Chlor, 3,84 Calcium, 40,92 Phosphorsäure und 48,43 Kalk, krystallisirt hexagonal, spec. Gew. 3,16 bis 3,22, Härte 5, Bruch muschlig bis splittrig, spröde, Glasglanz, durchsichtig bis kantendurchscheinend, farblos, weiß, gelblich, grün, violett, vor dem Löthrohr nur in dünnen Blättchen schwer schmelzbar; färbt mit Schwefelsäure befeuchtet die Löthrohrflamme grünlich; löslich in Salz- und Salpetersäure. Findet sich z. B. auf den Zinnerzlagern in Sachsen und Cornwall, im Gotthardt, in Tyrol, am Harz ꝛc. — Fluorapatit (Phosphorit), $CaFl + 3 (3 CaO . PO_5)$ mit 3,77 Fluor, 3,97 Calcium, 42,26 Phosphorsäure und 50,00 Kalk, dem vorigen ähnlich; hauptsächlich in Spanien bei Logrosan in Estremadura mit 50 bis 85 Proc. phosphorsaurem Kalk, in Norwegen, zu Amberg in Baiern u. a. vorkommend (II. 81). — Osteolith (auch wohl Phosphorit genannt), $3 CaO . PO_5$ mit 45,81 Phosphorsäure und 54,19 Kalk, wahrscheinlich aus der Zersetzung des Apatits hervorgegangen und mit anderweitigen Zersetzungsproducten gemengt; findet sich z. B. im Kratzer Berge bei Friedland in Böhmen als erdig-weiße Masse zwischen Basaltsäulen mit 79 Proc. phosphorsaurem Kalk, 9 Proc. Kieselsäure, 6,14 Thonerde und sonst Magnesia, Eisenoxyd und Wasser; bei Honnef im Siebengebirge im Trachytconglomerat mit 85 Proc. phosphorsaurem Kalk, zu Ostheim bei Hanau im Dolomit mit 86 Proc. Kalkphosphat, in losen knolligen Massen sehr verbreitet im Lias, in der Kreide und im Londonthon, z. B. auf dem Bohnerzlager von Ilsede und Bodenstedt im Hannoverschen mit 50 Kalkphosphat, 5 kohlensaurem Kalk, 3 Fluorcalcium, 9,5 phosphorsaurem Eisenoxyd, 5,75 Wasser und 26,75 Unlöslichem. In den jurassischen Ablagerungen Frankens kommen nach Gümbel in zwei Hauptthorizonten an Kalkphosphat reiche Massen als Geoden vor**) mit 70 bis 80 Proc. Kalkphosphat. — Koprolithen (II. 81) und mehrere Guanosorten (II. 81). Ferner findet sich phosphorsaurer Kalk in

*) Strohmeyer, Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1866, S. 30.
**) Gümbel im Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch., mathem.-physik. Classe, v. 10. Dec. 1864; Stein, Vorkommen v. phosphors. Kalk in der Lahn- u. Dillgegend, Wiesbaden 1866.

Kalken, in der Ackerkrume, im Brunnen-, Quell-, Fluß- und Meerwasser u. a.

b) Im Pflanzenreich, indem die Pflanzen das Kalkphosphat der Ackerkrume entnehmen, durch kohlensaures Wasser und sonstige Salze löslich gemacht. Während sich in der Pflanzenasche (S. 174) und Torfasche (S. 247) phosphorsaurer Kalk befindet, so fehlt derselbe in der Asche der Stein- und Braunkohlen fast ganz und ist bei der Bildung dieser fossilen Brennstoffe in löslichem Zustande hinweggeführt.

c) Im Thierreich, der Pflanzennahrung und dem Trinkwasser den Ursprung verdankend und beim Verbrennen des Organischen in der Asche zurückbleibend.

Der phosphorsaure Kalk findet sich bald im unlöslichen Zustande, z. B. in den Knochen (etwa 60 Proc.), Zähnen (im Zahnbein an 70, in der Glasur an 90 Proc.), Excrementen (Guano); bald in flüssigem Zustande, durch Säuren (Kohlensäure, Milchsäure), Salze und organische Stoffe in lösliches saures Salz übergeführt. So enthält die Asche der Milch 50, des Eigelbes 20 bis 24, des Harns 10 bis 20, des Eiweißes und Blutes an 3 Proc. Kalkphosphat.

Die Knochen (I. 532; II. 72), von Berzelius für eine Verbindung von basischem mit neutralem Salz gehalten, enthalten nach Anderen nur ersteres und haben z. B. nachstehende Zusammensetzung:

	Berzelius.		v. Bibra.		Heintz.		
			Menschenkn.				
	Menschenkn.	Ochsenkn.	feste	schwammige.	Ochsenkn.	Hammelkn.	Menschenkn.
Basisch phosphorsaurer Kalk (nebst Fluorcalcium)	53,04	57,35	58,23	42,82	58,30	62,70	60,13
Kohlensaurer Kalk	11,30	3,85	8,35	19,37	7,07	7,00	6,36
Basisch phosphorsaure Magnesia	1,16	2,05	1,03	1,00	2,09	1,59	1,23
Kalkerde	—	—	—	—	1,96	2,17	1,81
Lösliche Salze (Kochsalz, Natron)	1,20	3,45	0,92	0,99	—	—	—
Organisches	33,30	33,30	31,47	35,82	30,58	26,54	30,47

Auf 100 Th. der feuerfesten Bestandtheile berechnet, enthalten nach Heintz:

	Ochsenkn.	Hammelkn.	Menschenkn.
Basisch phosphorsauren Kalk	83,07	84,39	85,62
Kohlensauren Kalk	10,07	9,42	9,06
Basisch phosphorsaure Magnesia	2,98	2,15	1,75
Fluorcalcium	3,88	4,05	3,57

Sonstige Analysen von Knochenmehl finden sich in Bd. II. S. 76.

Eigenschaften. Das basische Salz ist in Wasser fast unlöslich, indem nach Völcker*) 12500 Th. Wasser 1 Th. frisch gefälltes und 30000 Th. 1 Th. geglühtes Salz aufnehmen. Dagegen wird die Löslichkeit erhöht durch ammoniakalische Salze (Chlorammonium, schwefelsaures Ammoniak ꝛc., indem sich mit ersterem z. B. Chlorcalcium und phosphorsaures Ammoniak bildet), durch Chloralkalien (1 Liter Wasser mit $^1/_{12}$ des Gewichts Kochsalz löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,333 Grm. Phosphat, woraus die wichtige Wirkung des den Speisen zugesetzten Kochsalzes behuf Löslichmachens des Phosphats hervorgeht), durch manche nicht saure organische Substanzen (Stärke, Gelatine ꝛc.). Fixe kohlensaure Alkalien zersetzen das Salz nicht in kalter, wohl aber in heißer Lösung und in Glühhitze.

Säuren lösen entweder das Phosphat vollständig, wenn sie mit dem Kalk lösliche Salze geben (Salzsäure, Salpetersäure), dagegen geben sie das saure Salz, wenn die erzeugten Kalksalze unlöslich. Behandelt man z. B. das Phosphat mit Schwefelsäure, so entsteht neben schwefelsaurem Kalk saurer phosphorsaurer Kalk: $3\,CaO\,.\,PO_5 + 2\,(HO\,.\,SO_3) = CaO\,.\,2\,HO\,.\,PO_5 + 2\,(CaO\,.\,SO_3)$. Besonders wichtig für die Anwendung des basischen Phosphats zum Dünger ist seine Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser (II. 73). Nach Liebig löst 1 Liter mit Kohlensäure gesättigten Wassers 0,6626 Grm. Knochenerde auf, von welcher sich beim Sieden 0,5 Grm. abscheiden, das Uebrige nach dem Erkalten in Lösung bleibt. Lassaigne giebt die Löslichkeit des Phosphats bei 10° C. und gewöhnlichem Barometerstand zu $^1/_{333}$ an. Das Email der Zähne schützt durch den Gehalt an Fluorcalcium die Knochensubstanz gegen die Kohlensäure, welche sich aus der Lunge entbindet.

*) Liebig's Jahresber. 1862, S. 131.

Prüfung. Von der Untersuchung des Knochenmehls*) war bereits Bd. II. S. 93 die Rede.

Anwendung. Der basisch phosphorsaure Kalk dient entweder direct zur Düngerbereitung (II. 71), oder nachdem er zuvor in saures Phosphat (II. 77) übergeführt worden, zur Darstellung von Phosphor (s. Phosphor), des Milchglases (II. 1408), als Material für die Kapellen beim Probiren (s. Silber), als Putzpulver u. a.

Saurer phosphorsaurer Kalk oder Superphosphat, $CaO\,.\,2\,HO\,.\,{}_cPO_5$ oder $CaPO_6 + 2$ aq. mit 23,9 Kalk, 60,6 Phosphorsäure und 15,5 Wasser.

Eigenschaften. Hygroskopisch, löslich in Wasser; durch Neutralisiren der sauren Lösung mittelst fixer Aetz- und kohlensaurer Alkalien schlägt sich neutrales, mittelst überschüssigen Ammoniaks basisches Phosphat nieder, wenn hinreichend Kalk vorhanden, sonst bleibt im letzteren Falle phosphorsaures Ammoniak in Lösung. Neutralisirt man die Lösung so weit als möglich, ohne daß ein Niederschlag entsteht, so kann man aus derselben erst allen Kalk durch stark überschüssiges neutrales oxalsaures Kali ausfällen, wenn man die saure Reaction nach der Fällung nochmals abstumpft, dann aus der von Kalk befreiten Lösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die Lösung des sauren Phosphats giebt mit molybdänsaurem Ammoniak die charakteristische gelbe Färbung oder Fällung, sowie mit essigsaurem Uranoxyd, nachdem essigsaures Natron, Essigsäure und Salmiak hinzugefügt.

*) Rühlmann, Maschinen und Apparate zur Bereitung des Knochenmehls in d. Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1860, S. 18.

phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak, welches beim Glühen $2\,Ur_2O_3 . PO_5$ hinterläßt.

Darstellung*). Hiervon war schon beim Dünger (Bd. II. S. 77) die Rede; ebendaselbst auch von der Prüfung des Salzes (Bd. II. S. 88).

Anwendung. Wegen seiner Löslichkeit ist das saure Salz ein weit wirksameres Düngmittel (Bd. II. S. 77) als das basische und wird deshalb häufig aus letzterem, und zwar sowohl aus Knochenerde, als aus den mineralischen Phosphaten dargestellt.

Unterchlorigsaurer Kalk, s. Chlorkalk Bd. I. S. 1353.

Aus demselben wird neuerdings Sauerstoffgas in der Weise bereitet, daß man nach Stolba**) Chlorkalk mit ein wenig Wasser zerreibt, während des Reibens fortwährend Wasser hinzufügt, bis ein dickflüssiger Brei entstanden, diesen in einen geräumigen Glaskolben bringt und eine kleine Menge einer Lösung von Chlorkupfer oder salpetersaurem Kupferoxyd nebst einigen erbsengroßen Stückchen Paraffin hinzufügt. Beim Erwärmen auf directem Feuer oder im Wasserbade schmilzt das Paraffin, überzieht den Brei und verhindert ein starkes Schäumen. Die Gasentwicklung findet ruhig und regelmäßig Statt und man erhält leicht, bequem und billig sehr reines Sauerstoffgas, dessen allerdings verhältnißmäßig nur geringe Menge dem sogenannten freien Chlor äquivalent ist. Bei Chlorkalk mit 25 Proc. wirksamem Chlor erhält man 5,0 Proc. Sauerstoff.

Gewisse Metallsuperoxyde, z. B. Kobaltsuperoxyd, in kleinen Mengen machen Sauerstoff aus Chlorkalk in höherer Temperatur frei; Böttger hat gezeigt, daß obige leichter zu beschaffende Kupfersalze in gleicher Weise wirken.

Essigsaurer Kalk, $CaO . C_4H_3O_3$ mit 35,4 Kalkerde und 64,6 Essigsäure.

Eigenschaften. Krystallisirt in seidenglänzenden nadelförmigen Krystallen, die Wasser enthalten, welches sie beim Verwittern an der Luft und durch Erhitzen bis 100° C. verlieren. Leichtlöslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Eine bei 12,5° C. gesättigte wäßrige Lösung enthält 17,8 Proc. Salz; 100 Th. Alkohol von 0,900 spec. Gew. lösen 2,4 Th. Von herbem, bittersalzigem Geschmack. Auf 108 bis 120° C. erhitzt und stark gerieben, zeigt das Salz lebhafte Phosphorescenz.

Darstellung. Man erhält das Salz durch Auflösen von reinem kohlensauren Kalk in Essigsäure, ferner bei der Darstellung der Essigsäure aus Holzessig (Bd. II. S. 555). Durch nachstehende Modification der an letzterem Orte beschriebenen Methode erhält man ein reineres Fabrikat für den Handel.

Nachdem man den Holzgeist von der rohen Holzsäure getrennt hat, destillirt man diese, wenn man grauen essigsauren Kalk darstellen will, oder läßt sie aus der Blase in andere geräumige Gefäße fließen, wenn man das braune Salz fabriciren will. Die spätere Behandlung ist in beiden Fällen ganz dieselbe. Man bringt 500 bis 1000 Gallonen der Flüssigkeit in passende eiserne oder hölzerne Gefäße und fügt gepulverte Kreide oder gebrannten Kalk hinzu, bis die letzten Portionen nicht mehr aufgelöst werden. Um die Zersetzung zu befördern, rührt man die Flüssigkeit einige Zeit lang sehr heftig um, worauf sie sich, namentlich wenn die Essigsäure warm war, leicht klärt und den Ueberschuß von Kalk und einen großen Theil des Theers absetzt. Hierauf wird die Lösung des essigsauren Kalks in die Abdampfpfannen gehebert und zur Krystallisation verdampft. Die Pfannen sind gewöhnlich hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Gefäße, in denen dies Liquidum durch gewundene Dampfröhren erhitzt wird. In manchen Fabriken wendet man indessen flache eiserne Pfannen, die durch directes Feuer geheizt werden, an. Die Lösung wird in gelindem Sieden erhalten und während desselben heftig bewegt, wodurch sich ein großer Theil des Theers als Schaum abscheidet, den man leicht entfernen kann. Bei einem gewissen Punkte der Concentration krystallisirt der essigsaure Kalk aus der heißen Lösung und wird dann sogleich von den Arbeitern in über den Pfannen befindliche Körbe geworfen, von wo die Mutterlauge in die Pfanne zurückfließen kann. Folgende Resultate wurden mit drei Pfannen von Eisenblech, die 18 Zoll tief waren und jede 450 Gallonen Flüssigkeit hielten, erzielt:

	Zahl der Gallonen an verdampfter Flüssigkeit.	Ertrag an trocknem essigsauren Kalk.
In den 6 ersten Tagen, jeder zu 24 Stunden gerechnet . .	7020	78 Ctnr.
In den zweiten 6 Tagen. . . .	8060	92 „
In den dritten 6 Tagen	7000	78 „

Zwei der Pfannen enthielten braune essigsaure Kalklösung.

Die Ausbeute an essigsaurem Salz hängt natürlich sehr von der Qualität und Trockenheit des der Destillation unterworfenen Holzes und der bei der Destillation angewendeten Temperatur ab. Der Theil des Processes, welcher die größte Aufmerksamkeit erfordert, ist das Trocknen, da der Erfolg der ganzen Operation von der richtigen Regulirung der Temperatur abhängt. Man wendet verschiedene Methoden zum Trocknen des Kalksalzes an, von denen manche aber durchaus nicht vortheilhaft sein können. In manchen Fabriken breitet man das Salz in dicken Lagen auf dem die Retorten oder Dampfkessel umgebenden Mauerwerk aus; aber in großen Anstalten, wo wöchentlich 10-, 12- bis 15000 Gallonen Flüssigkeit verdampft werden, muß man zu diesem Zwecke eigene Vorrichtungen haben. In gut eingerichteten Fabriken hat man eigene Trockenhäuser, die dort, wo man selbst eine Kalkbrennerei hat, durch die aus den Oefen entweichende Wärme geheizt werden, indem man den Rauch vor seinem Entweichen in den Schornstein durch Feuerzüge leitet, die in dem Trockenraume circuliren. Man sollte solche Räume in jeder Fabrik anbringen, da, wenn man es versäumt, manchmal der ganze Gehalt der trocknenden Salze an Essigsäure verloren gehen kann. Folgende Beschreibung eines Trockenofens ist einem

*) Strohmeyer in Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1861, S. 30.

**) Erdmann's Journ. Bd. 97, S. 309.

Artikel über Holzessig und über die Darstellung einiger essigsaurer Salze aus dem Pharmaceutical Journal entnommen:

Der Trockenapparat besteht aus einem einfachen Flammenofen, der 7 bis 8 Fuß lang und $4\frac{1}{2}$ Fuß breit ist. 6 Zoll über der Erde befindet sich der Aschenfall von 8 Zoll Breite und 12 Zoll Höhe, mit einem Roste von Steinen bedeckt. Der Feuerraum ist an dem Rost 10 Zoll breit und 20 Zoll hoch; darüber befindet sich ein Gewölbe aus Ziegelsteinen, so daß das Feuer nicht die eiserne Trockenplatte, welche zur Seite des Heerdes liegt, berühren und sie zu stark erhitzen kann. Der Raum unter der Trockenplatte wird von dem Heerde durch eine 3 bis 4 Zoll hohe Scheidewand von Stein getrennt; 12 Zoll über dem Heerde befindet sich eine Reihe von eisernen Stäben, auf denen die Trockenplatte ruht. Diese besteht aus einer $\frac{1}{4}$ Zoll dicken gußeisernen Platte, und hat je nach der Form des Ofens eine abweichende Gestalt. Rund um die Platte wird der Ofen 10 Zoll hoch aufgeführt, wobei man an der vorderen Seite zwei Oeffnungen für Thüren von etwa $2\frac{1}{2}$ Fuß Größe läßt. Diese zwei Thüren werden über einander angebracht, so daß man durch sie den ganzen inneren Raum übersehen kann. Sie bestehen aus eisernen Platten und haben in der Mitte eine kleine Oeffnung, welche durch einen Schieber vergrößert oder verkleinert werden kann, um den Wasserdämpfen einen Ausweg zu lassen und um eine geringe Ventilation hervorzubringen. Eine am Ende der Trockenplatte erbaute Mauer von Ziegelsteinen oder Thon trennt den ganzen inneren Trockenraum von dem Schornstein. In den Wänden des Ofens sind eiserne Stangen angebracht, und auf diesen ruht eine zweite Trockenplatte und bedeckt so den ersten Raum. Man kann diese Platte, namentlich da sie nicht stark erhitzt wird, aus gutem Eisen oder Thon anfertigen. Dieser zweite Trockenraum wird oben durch den darüber hinstreichenden Schornstein bedeckt. Die Hitze circulirt daher sowohl unter als über den Trockenräumen und entweicht dann erst in den Hauptschornstein, der durch einen Schieber geöffnet oder verschlossen werden kann. Die Temperatur in dem Ofen variirt zwischen 75° und 115° C. Der Torf ist am besten zum Feuermaterial geeignet, da er nicht zu schnell brennt und eine gleichmäßige Temperatur erzeugt.

Wenn der Ofen bis zu der richtigen Temperatur geheizt ist, mäßigt man das Feuer. Das Salz wird dann aus den Körben über den Abdampfpfannen auf die Trockenplatte gebracht und in einer Schicht von 2 Zoll darauf ausgebreitet; nachdem die erste Portion ziemlich trocken geworden ist, vermehrt man die Lage bis zu einer Dicke von 4 bis 5 Zoll. Die Hitze wird 24 Stunden lang gleichmäßig erhalten und das Salz während dieser Zeit häufig umgewendet. Endlich, wenn die Masse anscheinend trocken ist, steigert man die Temperatur auf 125° C., um jede Spur Wasser auszutreiben; dieses muß jedoch sehr langsam geschehen und man muß sehr darauf achten, daß die Hitze nicht so weit gesteigert werde, daß das trockne Kalksalz anfängt, weiße Dämpfe auszustoßen, denn dieses würde eine Zersetzung des Salzes zur Folge haben; man muß ebenso sorgfältig verhüten, daß das Salz nicht mit Feuer in Berührung komme, da es eben so entzündlich ist, wie der Bleizucker.

Während des Trocknens werden die theerartigen und öligen Substanzen, mit denen das Kalksalz durchdrungen ist, unter Abscheidung einer schwarzen kohligen Masse zerstört, die durch das ganze Salz vertheilt ist. Beim Auflösen des getrockneten essigsauren Kalks in 3 Th. heißen Wassers und Filtriren der Lösung durch Thierkohle oder Sand werden diese kohligen Theile zurückgehalten; die Lösung liefert nach dem Abdampfen und späteren Trocknen ein sehr reines und fast farbloses Product. Die durchschnittliche Ausbeute aus einer Tonne Holz beträgt 140 Pfd.

Anwendung. Dient zur Gewinnung reiner Essigsäure im Großen.

Kalkmörtel. Ein vollkommener Mauermörtel (Mauerspeise, Speiß) soll, als Zwischenmittel zwischen die Fugen des Mauerwerks gebracht, nach und nach oder schnell oder sogleich erhärten und durch Zusammenkitten der Steine das Mauerwerk zu einer einzigen Masse vereinigen. Je nachdem dieses Erhärten nur bei Zutritt der Luft oder unter Wasser stattfindet, unterscheidet man Luft- und Wassermörtel (hydraulischen Mörtel, Cement).

Luftmörtel. Darstellung. Kalkbrei aus der Kalkgrube (S. 583) wird mit etwas Wasser und der erforderlichen Menge von Sand in einem Kasten mittelst einer Hacke so lange unter einander geschlagen, bis Alles gleichmäßig gemengt ist und keine Klümpchen mehr wahrzunehmen sind. Für größere Bauten bedient man sich zur Mörtelbereitung wohlfeiler maschineller Vorrichtungen*) in Gestalt einer Thonknetmaschine (s. Thonwaaren), Kollermühle 2c. mittelst Dampf- oder Thierkraft zu betreiben. Zur Handarbeit eignet sich eine um ihre Achse bewegliche Trommel, welche die Ingredienzien zum Mörtel und Kugeln aufnimmt und mittelst einer Kurbel und eines Getriebes bewegt wird.

Der bereits mit Sand gemengte Mörtel darf vor dem Vermauern nicht zu lange aufbewahrt werden.

Wenngleich schon der reine Kalkbrei bei ganz glatten Mauersteinen in dünner Lage erhärtet, so wird er, bei unebenen Steinen in dickeren Lagen erforderlich, rissig und bleibt im Innern weich. Zur Verhütung dieses Schwindens, sowie zur Ersparung an Kalk fügt man demselben stets Sand zu, wobei es hauptsächlich auf nachstehende Punkte ankommt:

a) Qualität des Sandes. Man verwendet Quarz-, Feldspath-, Glimmer-, Kalksand**), Trieb-, Gruben-, Fluß- und Steinsand von Steinmetzen, auch wohl Steinkohlenasche und gepochte Eisenhohofenschlacken.

Der Sand muß möglichst frei von erdigen Beimengungen (Lehm, Erde, Thon) und organischen Resten

---

*) Heusinger v. Waldegg, Die Kalk-, Ziegel- und Röhrenbrennerei, 1861, S. 55; Dingler's Journ. 104, 335; Polyt. Centralbl. 1849, S. 796; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's technol. Encyklop. Bd. 4, S. 355, 1865; Mörtelgänge zu Dirschau: Hütte 1856, Nr. 21.

**) Dingler's Journ. 105, 317; 118, 235.

sein. Erstere mindern meist die Bindekraft (können aber geringe hydraulische Wirkung hervorbringen), letztere befördern die Bildung von Mauerfraß. Kieseliger Sand von quarzigen Felsen ist der am liebsten gebrauchte. Unreiner erdiger Sand wird entweder gewaschen oder mit einer Schaufel, wie Getreide, gewurft, wobei die erdigen Theile weniger weit wegfliegen, als die Steinkörnchen. Meeressand muß von anhaftenden Salzen auf einer schrägen Ebene längere Zeit unter öfterem Umstechen einem künstlichen oder natürlichen Auslaugen durch Regen unterworfen werden. Bleiben Chloralkalien im Sande, so bilden sie demnächst mit dem Kalk Chlorcalcium und der Mörtel bleibt feucht und locker. Auch geben alkalische Salze, mögen sie nun in den Mauersteinen, im Sande, im angewendeten Wasser oder, wie dies meist der Fall, im Kalke vorkommen, weiße, mehlige, oft krystallinische Auswitterungen, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensaures Kali, Chlornatrium und Chlorkalium, auch wohl salpetersauren Kalk (Mauersalpeter), wenn die Steine Humus und stickstoffhaltige Substanzen führen, oder damit zusammen kommen, z. B. mit Urin, Mist ꝛc. in Ställen.

b) Aggregatzustand und Korngröße des Sandes. Sand mit scharfen Ecken und Kanten (gegrabener Sand) ist besser als solcher mit runden Körnern (Fluß- und Seesand, wegen des gleichmäßigeren Kornes sehr tauglich zum Bewurfe) wegen größerer Oberfläche bei gleichem Volum. Hinsichtlich der Korngröße unterscheidet man feinen, mittelgroben und ganz groben Sand (Grand, Schotter). Feiner Sand, zu Putzarbeiten und Dachdeckungen genommen, macht den Mörtel gleichförmig dicht und langsam erhärtend; mittelgrober von Linsengröße und darüber dient für gewöhnliches Ziegelmauerwerk und ganz grober zu Bruch- und Feldsteinmauern. Um in letzterem Falle zu verhüten, daß zwischen den einzelnen Körnern zu große bloß mit Kalk ausgefüllte Zwischenräume bleiben, fügt man noch etwas feinen Sand hinzu, dessen Menge sich dadurch ermitteln läßt, daß man mit dem groben Sand zuerst ein Maß füllt und dann durch Schütteln noch so viel feinen Sand hinzufügt, bis der Umfang sich zu vermehren anfängt. Durch Sieben normirt man die Korngröße. Guter Mörtelsand fühlt sich beim Zusammendrücken und Reiben in der Hand scharf an, knistert und rauscht und läßt beim Wegwerfen keinen Staub zurück.

c) Menge des Sandes. Dieselbe richtet sich hauptsächlich nach dem Grade der Fettigkeit des Kalks, welcher als feuchter Brei die Zwischenräume zwischen den Sandkörnern anfüllt. Ueber die Menge des zu nehmenden Sandes erhält man ein ungefähres Anhalten, wenn man dem Sande so viel Wasser zugießt, bis derselbe vollgesogen und kein Wasser mehr anzieht, und dann ebenso viel Kalk als verschlucktes Wasser nimmt. Auf 1 Cubikfuß eingesumpften steifen Brei von fettem Kalk rechnet man 3, $3\frac{1}{2}$ bis 4 Cubikfuß Sand (etwa 6 Th. dem Gewichte nach), bei magerem Kalkbrei nur 1 bis 2 Cubikfuß Sand. Nimmt man zu wenig davon, so trocknet der Mörtel schwerer und besitzt weniger Bindekraft, bei zu viel verringert sich letztere ebenfalls. Zu 3 Cubikfuß eines aus 1 Th. Kalk und 2 Th. Sand bestehenden Mörtels setzt man zweckmäßig 2 Pfd. Kälberhaare oder Flachsscheeben. Kalkpisé für Trottoir besteht aus 1 Th. Weißkalk und 9 bis 12 Th. Sand, mit sehr wenig Wasser gut durchgearbeitet, in Lagen von 6 Zoll aufgetragen und gestampft. 1 Cubikfuß Mörtel wiegt frisch 110 Pfd. bei etwa 1,79 Dichtigkeit und trocken 101 Pfd. bei 1,64 bis 1,86 Dichtigkeit.

Der Mörtel darf nicht zu dünn sein und muß auf die befeuchtete Oberfläche der porösen Mauersteine aufgetragen werden, weil letztere im trocknen Zustande sonst den Mörtel zu rasch austrocknen und den Erhärtungsproceß stören würden. Magerer Sand, welcher das Wasser leicht verschluckt, muß vor dem Mengen mit Kalk aus demselben Grunde etwas angefeuchtet werden.

Ursache des Erhärtens des Mörtels *). Erfahrungsmäßig zeigt guter Mörtel schon nach wenigen Tagen seiner Anwendung eine gewisse Festigkeit, welche mit der Zeit immer größer wird, so daß beim Sprengen Jahrhunderte alter Bauwerke eher die Steine loslassen, als der sie verbindende Mörtel. Das Erhärten scheint durch das Zusammenwirken mehrerer Ursachen stattzufinden, nämlich:

a) Durch Carbonatbildung. Trocknet der Mörtel an der Luft langsam, so geschieht dies zunächst an den Außenflächen und von da allmälig nach innen hinein um so langsamer, je dicker die Mauern. Gleichzeitig wird aus der Luft Kohlensäure angezogen und ein äquivalenter Theil Wasser aus dem Kalkhydrat abgeschieden, welcher das Feuchtwerden der Wände neubewohnter Zimmer veranlassen kann. Durch diese Bildung von kohlensaurem Kalk entsteht ein kreide-, nicht marmorartiges Product, welches neben dem Trockenwerden anfangs zum Festwerden des Mörtels beiträgt. Man befördert dasselbe durch anhaltendes Streichen mit der Maurerkelle, durch Luftzug, abwechselndes Heizen und Lüften, auch wohl Aufstellen von Kohlenbecken, Alles, um mehr Kohlensäure herbeizuführen und das verdunstende Wasser zu entfernen. Stets ist aber immer eine gewisse Zeit zum ersten Erhärten erforderlich. Wollte man dasselbe durch ein Austrocknen bei erhöhter Temperatur zu sehr beschleunigen, so erhärtet der Mörtel nicht, wird zerreiblich und bleibt locker. Luftzutritt bei einem gewissen Grad der Feuchtigkeit bedingt somit sein erstes Hartwerden. Daß aber diese Bedingungen nicht die einzigen sind, zeigt der Umstand, daß sehr dicke, alte und feste Mauern im Innern oft krystallinischen halbkohlensauren und noch kaustischen Kalk enthalten. Zuweilen findet man in alten Mörteln einen Ueberschuß von Kohlensäure, welcher nach Vogel durch Contactwirkung zurückgehalten zu sein scheint.

b) Durch Silicatbildung. Es ist allerdings durch Versuche, namentlich von Petzold, erwiesen, daß die Kieselsäure, auch die unaufgeschlossene, im Stande ist, unter Umständen bei sehr feiner Zertheilung und

*) Vogel in Dingler's Journ. 147, 190; Bauer in Dingler's Journ. 150, 62; 152, 366; Harms im chem. Centralbl. 1859, S. 212; Wagner's Jahresber. 1859, S. 231; Latzko im chem. Centralbl. 1859, S. 818; Dullo im landwirthsch. Jahrb. aus Ostpreußen, Königsberg 1859, S. 548; Wallace in Dingler's Journ. 177, 372.

längerer Dauer in Berührung mit Aetzkalk eine Silicatbildung herbeizuführen und dadurch das Erhärten des Mörtels zu befördern; allein in sehr vielen Fällen zeigt sich in alten sehr harten Mörteln eine solche nicht, auch wird Mörtel gleich hart, wenn man den Kieselsand durch Kalksand ersetzt.

Die zur Silicatbildung beitragende Kieselsäure ist in den unten folgenden Analysen als in Säuren lösliche aufgeführt. Nach Artus soll ein in Folge von Silicatbildung in zwei Monaten steinhart werdender Mörtel entstehen, wenn man einem breiigen Gemenge von gut gelöschtem Kalk mit 3 Th. feinem abgesiebten Sande unmittelbar vor dem Gebrauche $^1/_4$ Th. des angewendeten Sandes ganz fein zertheilten ungelöschten Kalk hinzufügt und das Ganze gut durch einander arbeitet.

Lariot's Mörtel besteht aus 1 Th. Weißkalk und 3 Th. Sand, in welchem Gemenge bis zum Dichtwerden pulveriger Kalk gelöscht wird.

c) Durch Auskrystallisiren von Kalkhydrat. Das im Mörtel vorhandene Wasser löst Kalkhydrat aus, bei dessen Verdunstung scheidet sich der gelöste Kalk in sehr kleinen Krystallen aus und macht den Mörtel durch Anhaften der Krystalle an den Oberflächen anderer Kalktheilchen fester.

d) Durch Wirkung als Kitt. Trägt auch die Kohlensäure der Luft anfangs zur Festigkeit des Mörtels bei und mag hin und wieder eine Silicatbildung solche erhöhen, so scheint man sich vorläufig mit der älteren Theorie begnügen zu müssen, daß die Wirkung des Mörtels hauptsächlich auf Adhäsionserscheinungen, ähnlich der Wirkung von Leim und Kitten, beruht.

Mörtelanalysen.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.	l.	m.	n.	o.	p.
Alter. Jahre	50	300	100	über 200	662	546	303				Steine 40,00	Kiesels.	Steine 28,63		
Grober Sand	—	} 69,1	} 79,8	24,00	} 32,50	} 37,00	} 45,30	} 78,65	} 70,5	} 51,89	19,00	Kalk.	3,37	} 12,06	} 3,90
Feiner Sand	51,42			40,20							26,00	3,36	16,20		
Kohlensaurer Kalk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,41	—	—	—
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	18,26	4,2	4,3	10,60	23,52	25,04	17,40	10,50	13,27	22,02	6,96	25,04	26,40	45,70	49,65
Thonerde und Eisenoxyd	4,8	—	—	1,20	—	—	—	0,99	1,72	1,90	1,51	7,35	—	—	—
Thonerde	—	0,4	0,016	—	2,56	2,20	3,42	—	—	—	—	—	2,16	2,64	0,98
Eisenoxyd	—	1,4	0,16	—	1,56	2,08	4,25	—	—	—	—	—	0,99	0,92	0,82
Alkalien	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-	—	—	—	—	—
Kohlensaure Alkalien	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lösliche Kieselsäure	1,11	6,2	2,1	1,38	10,40	7,53	3,98	0,30	Spr.	0,22	0,31	—	—	—	—
Kohlensäure	18,70	} 18,7	} 13,6	14,05	16,24	18,20	10,30	7,82	11,31	19,59	2,30	—	20,23	37,00	38,33
Wasser	3,31			2,90	4,48	2,49	5,49	1,68	2,34	3,05	2,23	14,69	0,45	0,36	3,07
Magnesia	5,04	—	—	4,60	8,50	5,33	9,92	—	0,86	1,30	2,20	15,00	0,97	1,00	1,09
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21	—	1,04
Organische Stoffe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-	0,56	—	—

a Von der Mauer der Rothenthurmthorbastei in Wien nach Bauer. b Dresdner Festungsthurm. c Dresdner Haus. d Ruine Weißenfels bei Preßburg, nach Bauer, mit Kohlensäureüberschuß. e Bastei in Wien nach Schrötter. f Bürgercavalier daselbst von Demselben. g Desgl. h Aus Hannover nach Vogel. i Karlsthurm in München nach Vogel. k Universität in München nach Dems. l Jüngst abgebrochenes Kärnthnerthor in Wien nach Latzko. m Derselbe Mörtel nach Abzug des Sandes. n Phönicischer Mörtel von Cypern nach Wallace, außerordentlich hart und fest, mit 0,52 löslicher Kieselsäure. o und p Altgriechischer Mörtel nach Wallace, erstere Sorte von der Pnyx in Athen, stets der Luft ausgesetzt gewesen, sehr hart und graulich, letztere Sorte aus dem Innern eines alten Tempels in einer Höhle im Pentelikon bei Athen, der Luft nicht ausgesetzt gewesen.

Bohl*) fand in Bergischem und Oppenheimer gebrannten Luftkalk, welcher in der Kölner Gegend viel angewendet wird, nachstehende Bestandtheile, excl. 3,60 und 7,841 Kohlensäure:

	Berg.	Oppenh.
Kalk	89,75	96,00
Thonerde	5,62	0,17
Magnesia	6,89	1,03
Kieselsäure	3,56	0,58
Eisen, Mangan, Phosphorsäure	0,74	2,04

Der Bergische Kalk, besser als der Oppenheimer, ist weiß und sehr fett.

Wasser- oder hydraulischer Mörtel*). Eigenschaften. Wie bereits (S. 612) bemerkt, haben Kalksteine, welche beim Behandeln mit Säuren einen Rückstand (seltener Kieselsäure als Silicate von Thonerde, Kalkerde, Magnesia und Alkalien, häufig in Gestalt von Thon) von über 10 Proc. lassen, die Eigenschaft, nach dem Brennen zerkleinert und mit Wasser zu einem Teige angerührt, unter geringerer Erwärmung alsbald fest und unter Wasser allmälig steinhart zu werden. Man nennt solche Kalke hydraulische und daraus gefertigten Mörtel Wasser- oder hydrauli-

*) Dingler's Journ. 155, 359.

*) John, Preisschrift über Kalk und Mörtel, Berlin 1819; Fuchs, Ueber Kalk und Mörtel, Leipzig 1829; Chatoney u. Rivot in Ann. des min. 1856, Tome IX, 505; Gerstenbergh, Die Cemente rc., Weimar, Voigt; Rivot-Remelé, Analyt. Mineralchemie, Bd. II, 1866; Prittwitzen, Polyt. Centralbl. 1856, S. 1179.

schen Mörtel (weniger gut Cäment, Cement, worunter man eigentlich Zuschläge zu fettem Kalkbrei versteht, welche letzteren hydraulisch machen).

Chemische Vorgänge beim Erhärten*). Durch vorsichtiges Brennen verlieren die Kalksteine einen Theil ihrer Kohlensäure, der Kalk schiebt sich zum Theil in die Zusammensetzung des zuvor in Säuren unlöslichen Silicats ein, lockert die Masse auf, gewährt in diesem Zustande den Säuren mehr Angriffspunkte, das Silicat wird durch letztere zersetzbar und zum Beweise dafür scheiden sie gallertartige lösliche Kieselsäure aus. Nur wenn passend gebrannte Kalksteine (S. 586) und Mörtel sich so verhalten, sind sie als hydraulische zu bezeichnen. Mit Wasser angemacht, erhält die Masse alsbald Zusammenhang, wird aber erst in rascherer oder längerer Zeit unter Wasser steinhart (in Zeit von wenig Minuten bis zu Wochen und Monaten), hauptsächlich je nach der Menge des thonigen Bestandtheiles, seiner Zusammensetzung und der Temperatur des Brennens, welches letztere auf das Verhältniß zwischen Aetzkalk und thonigen Stoffen und den Grad des Aufschließens letzterer, also auf die Bildung neuer Kalksilicate, influirt.

Was nun die Ursachen des Erhärtens betrifft, so sind, trotz wiederholter neuerer Versuche in Betreff desselben, die Ansichten noch nicht völlig übereinstimmend.

Nach Fuchs, Kuhlmann, Feichtinger und Carolath löst sich bei Behandlung des gebrannten Kalks mit Wasser in letzterem Kalkhydrat und der aufgelöste Kalk wird fortwährend an die aufgeschlossene Kieselsäure unter Bildung eines gewässerten Silicats von Kalk- und Thonerde abgegeben, welches letztere das Fest- und Hartwerden des Mörtels herbeiführt.

Es hängt nun von der mit der Temperatur beim Brennen im Zusammenhange stehenden Dichtigkeit des im Feuer gebildeten Silicats ab, ob der Kalk schneller oder langsamer aufgelöst wird, und damit geht das Erhärten und Festwerden gleichen Schritt. Schwach gebrannte Substanzen, welche nur wenig erhärtendes Cement bilden, nehmen deshalb unter stärkerem Erwärmen begierig das in Wasser gelöste Kalkhydrat auf, ziehen rasch an und stehen im Wasser, ohne aber nach Beendigung des Processes bedeutende Festigkeit zu besitzen. Stärker gebrannte Mergel ziehen langsamer an, erhalten aber eine größere Härte.

Erhärtete hydraulische Mörtel gebrannt und mit Wasser in Berührung gebracht, nehmen unter stärkerem Erhitzen, als bei guten Cementen, Wasser wieder auf, gewinnen aber eben nur so viel Zusammenhang, daß sie im Wasser stehen und höchstens die Härte eines schlechten Gypses erhalten. Es scheint hierbei weniger das Silicat als der Aetzkalk Wasser aufzunehmen, weshalb auch eine stärkere Wärmeentwicklung stattfindet. Es hat danach das Erhärten der guten Cemente nicht durch eine Wasseraufnahme allein Statt, wogegen auch spricht, daß bereits fertig gebildete wasserhaltige Silicate, z. B. viele Zeolithe, nicht erhärten, wenn man durch schwaches Erhitzen das Wasser austreibt und sie wieder mit Wasser in Berührung bringt, so daß also im hydraulischen Mörtel gleichzeitig eine Silicatbildung und Wasseraufnahme stattfindet. Während nach Winkler das Erhärten eines Romancementes (s. später) unter Bildung von anderthalbkieselsaurem Kalke vor sich geht, so soll beim Hartwerden von Portlandcement ein Silicat mit 3 bis 4 Aeq. Basen (Kalk, Alkalien) auf 1 Aeq. Kieselsäure zerfallen in freien Aetzkalk und Verbindungen von Kieselsäure und Kalkerde, $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$, sowie von Thonerde mit Kalk, und der Aetzkalk sich in kohlensauren verwandeln. Das Kalkaluminat wird ebenfalls durch Kohlensäure zerlegt, so lange noch Kalkhydrat vorhanden ist. Dem entgegnet Feichtinger, daß, wenn man den in dem Portlandcemente stets enthaltenen freien Kalk durch Kohlensäure oder kohlensaures Ammoniak in kohlensauren Kalk verwandelt, das Cement mit Wasser nicht erhärtet, wohl aber, wenn man Kalkhydrat zusetzt, wonach das Erhärten auf einer chemischen Verbindung zwischen Kalk und Kieselsäure oder Silicaten und Wasser beruht. — Rivot und Chatoney nehmen an, daß sich beim Brennen eines thonigen Kalksteins $3\,CaO\,.\,SiO_3$ und $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ bilden, welche beide 6 HO aufnehmen und dadurch erhärten. — Nach Fremy binden die Kalkaluminate Wasser und die Silicate der Kalk- und Thonerde verbinden sich mit dem Kalkhydrat, welche Theorie von Heldt zum Theil bestätigt ist. — Auch Dullo nimmt an, daß sich beim Glühen von Thon mit Kalk kieselsaurer Kalk und Kalkaluminat bildet und beim Anrühren mit Wasser letzteres Wasser aufnimmt und erhärtet. Je mehr Kalkaluminat ein Cement enthält, um so besser ist er. Ist zu wenig Kalk vorhanden, so bildet sich beim Glühen nur das Silicat und wenig Aluminat und solches Cement zerbröckelt bald. Auch zu viel Kieselsäure im Thon ist schädlich. Doppelsilicate bilden sich nach Dullo nicht und im Ganzen hat man sich vor zu viel kieselsaurem Kalk zu hüten, da derselbe keine sehr wichtige Rolle spielen soll. Zur Bildung von Kalkaluminat müssen thonige Kalksteine bei hoher Temperatur gebrannt werden. Nach Fremy und Dullo erhärten die gewässerten Silicate der Thon- und Kalkerde nicht. Vom Einfluß der Alkalien ist später die Rede.

Die einzelnen Bestandtheile des hydraulischen Kalks haben oder scheinen bei dessen Verwendung zu Mörtel folgende Einflüsse zu haben:

Kieselsäure in auflöslichem Zustande (nicht im unlöslichen dichten krystallinischen) ist wesentliches Erforderniß und wird durch Aufschließen der Silicate durch Kalk beim Brennen gebildet; amorphe natürliche Kieselsäure (Opal) wirkt ähnlich, jedoch schwächer. Als Sand dem Mörtel beigemengt, wirkt die Kieselsäure dem Reißen des Mörtels entgegen, namentlich wenn derselbe

*) Fuchs, Erdmann's Journ. f. ök. Chem. VI, 1, 132; Dingler's Journ. 49, 271; Winkler in Dingler's Journ. 142, 106; 149, 262; 175, 208; 178, 223; Feichtinger im bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1858, S. 69; Wagner's Jahresber. 1858, S. 214; Dingler's Journ. 174, 437; 176, 378; Rivot und Chatoney im Polyt. Centralbl. 1856, S. 1247; 1857, S. 111; Ann. des min. 1856, IX, 505; Frémy in Dingler's Journ. 177, 376; Heldt im Polyt. Centralbl. 1865, S. 861, 1562; Kuhlmann in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 81, S. 235; Pettenkofer in Poggend. Handwörterb. V, 352; Prinz zu Schönaich-Carolath in Zeitschr. f. d. preuß. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1866, Bd. 14, S. 43.

massig verwendet wird, macht ihn aber poröser. Häufig giebt man Sandzusätze, wenn der Mörtel nicht immer unter Wasser bleibt. — Thon hat Einfluß sowohl seiner Menge als seiner Zusammensetzung nach. 10 bis 20 Proc. Thon im Kalk (magerer hydraulischer Kalk) geben weniger rasch bindenden Mörtel, als 20 bis 30 Proc. thonige Beimengungen (eigentlicher hydraulischer Kalk); Kalke mit über 30 Proc. Thon liefern selten noch hydraulischen Kalk, wohl aber nach dem Brennen sogenannte Cemente, welche mit Aetzkalk versetzt unter Wasser erhärten. Aehnlich verhalten sich manche natürlich vorkommende mit Salzsäure gelatinirende Silicate im ungebrannten (Traß, Puzzolane, manche Zeolithe) oder gebrannten Zustande (Prehnit, Feldspath), sowie auch Kunstproducte (Schlacken, Ziegelmehl, Steinkohlenasche etc.). Während die Kieselsäure in solchen Verbindungen bei der Mörtelbereitung die Hauptsache ist, so scheint doch auch die Thonerde, wie oben bemerkt, wegen Kalkaluminatbildung eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen. — Eisenoxydul darf nicht in zu großer Menge (wie z. B. in dem Mineral Lievrit) vorhanden sein, wohl aber 10 bis 15 Proc.; nur das an Kieselsäure gebundene Eisenoxydul ist wirksam, nicht das einen freien Bestandtheil mancher Mergel ausmachende Eisenoxyd, welches aus später anzugebenden Gründen schädlich sein kann. Nach Carolath veranlaßt Eisenoxydul (ähnlich Alkalien), daß ein daran bis zu einem gewissen Grade reicher Thon schon bei einer Temperatur sintert oder schmilzt, bei welcher nicht alle Kalkerde in der Hitze vom Thonerdesilicat chemisch gebunden wird; wäre letzteres der Fall, so erhärtet der Mörtel nicht, es muß dazu noch Kalkerde auf nassem Wege aufgenommen werden können. Dadurch, daß die leichtflüssige Silicatschlacke die kaustischen Kalktheilchen umhüllt, nehmen letztere weniger leicht Wasser auf und je langsamer dies geschieht, desto mehr Zeit haben die Cementtheilchen, sich dicht zusammenzusetzen, alles nicht zur Hydratbildung erforderliche Wasser auszusondern und dann um so fester zu werden. Da Eisenoxyd mit Kieselsäure ein sehr strengflüssiges Silicat giebt, so kann dasselbe durch Eisenoxydul nicht ersetzt werden. Es scheinen mehrere Autoren, welche von der günstigen Wirkung des Eisenoxyds reden, Eisenoxydul zu meinen.

Magnesia findet sich in den Cementen selten in größerer Menge, weil man die Erfahrung gemacht hat, daß durch starkes Brennen thoniger dolomitischer Kalksteine das gebildete Magnesiasilicat und Aluminat das Wasser weniger schnell aufnimmt, als die entsprechenden Kalkverbindungen. Fuchs hat gefunden, daß für sich gebrannter und dann mit amorpher Kieselsäure gemengter Dolomit in Berührung mit Wasser ein gutes hydraulisches Product gab, nicht aber mit Kieselsäure oder Silicaten gemeinschaftlich gebrannter Dolomit. Nach den neueren Versuchen von Deville besitzt die gebrannte Magnesia ausgezeichnete hydraulische Eigenschaften sowohl für sich unter Bildung von MgO . HO, als im Gemenge mit Kreide, Marmorpulver und Sand. Dolomit stark gebrannt giebt nach Deville kein günstiges Resultat, wohl aber, wenn man so schwach brennt (unter Rothglühhitze), daß nur die Kohlensäure der Magnesia und nicht die an Kalk gebundene ausgetrieben wird. Eine solche Masse erhärtet unter Wasser sogleich bedeutend. Nach Crace Calvert ist dieses Verhalten durch Erfahrungen in der Praxis bestätigt. Auf der Insel Anglesea wird aus einem sehr magnesiareichen Dolomit, der sehr vorsichtig gebrannt und gleich nach dem Glühen gepulvert wird, ausgezeichnetes Cement bereitet. Die im Gestein vorhandenen 5 Proc. Kieselsäure wirken günstig, indem sie etwa entstandenen Aetzkalk binden und mit gleichzeitig vorhandener Thonerde und Eisenoxyd eine hydraulische Masse bilden, welche 20 Proc. des Gesteins beträgt und die Wirkung der Magnesia unterstützt.

Gips, in manchen Kalksteinbrüchen vorkommend oder beim Brennen von Schwefelkies enthaltendem Kalk oder aus schwefelkieshaltigen Steinkohlen gebildet, ist wegen seiner Löslichkeit in Wasser und weil er beim scharfen Brennen nicht erhärtet, schädlich. — Alkalien *) dürften förderlich wirken und zwar so wie Eisenoxydul, dann dadurch, daß sie Thonerde und namentlich aufgeschlossene Kieselsäure lösen und dadurch deren Verbindung mit Kalk erleichtern. Nach Dullo's Ansicht (S. 648) befördern die Alkalien die Bildung der Kalksilicate und Kalkaluminate in hohem Grade, was bei schwer zersetzbaren Thonen wichtig ist. Je mehr Alkali ein Thon enthält, bei um so niedrigerer Temperatur zersetzt er sich.

Darstellung hydraulischer Mörtel. Dieselbe kann geschehen durch Mengen von fettem Kalkbrei mit Cementen, durch Brennen natürlicher hydraulischer Kalksteine und durch Mengen von Kalk und Thon und Brennen des Gemenges.

A. Hydraulischer Mörtel aus Aetzkalk und Cementen. Derartiger Mörtel, schon im Alterthume angewendet, wird dadurch erhalten, daß man fettem Kalk (weniger gut magerem, wegen ungleichmäßigerer Erhärtung) während oder alsbald nach dem Löschen zu Brei feingemahlene Cemente zusetzt, das Ganze mit Hacken oder durch Schlagen mit Keulen möglichst gleichförmig durcharbeitet und den steifen, zähen, geschmeidigen Brei möglichst rasch, spätestens am folgenden Tage verarbeitet. Die Menge des Cementzuschlages hängt hauptsächlich davon ab, ob der Kalk mehr oder weniger fett ist; je fetter, um so mehr verträgt er davon. Zur Ermittlung der erforderlichen Menge mengt man den Cementzuschlag mit so viel Kalkbrei an, daß daraus ein steifer Teig entsteht, welcher, 24 Stunden unter Wasser gebracht, bei guter Mischung nicht zerfallen darf, sondern steifer werden muß. Man kann dann erwarten, daß der Mörtel mit der Zeit immer härter wird.

Als Cemente, welche mit Salzsäure gelatinirende Kieselsäure geben, wendet man hauptsächlich Thonsilicat enthaltende natürliche und künstliche Substanzen an, welche entweder zuvor durch Brennen aufgeschlossen werden müssen (Thon) oder direct angewendet werden, wenn sie schon im Feuer gewesen sind (vulcanische Pro-

*) Untersuchung der Kalksteine Würtembergs auf einen Gehalt an Kali und Phosphorsäure in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 47, S. 440, 446.

ducte in Gestalt von Puzzolane und Traß, Ziegelmehl, Asche von Torf, Stein- und Braunkohlen u. dgl.).

Puzzolane*), **vulcanischer Tuff**, eine lockere, weiche, fast zerreibliche, aschgraue, gelblich braune bis schwarze glanzlose Masse, im Bruche feinkörnig, eben oder erdig, zuweilen verschiedene Fossilien und Felsarten einschließend, vulcanischen Ursprungs, wahrscheinlich durch Zersetzung einer bimsteinartigen Lava entstanden; findet sich oft in ganzen Hügelketten in vielen Gegenden Italiens (Puzzuoli bei Neapel, an der südwestlichen Seite der Apenninenkette, in der Gegend von Rom, z. B. zu Civita Vecchia, bis gegen die pontinischen Sümpfe und Viterbo), in den Ardennen, in der Auvergne u. a. Schon von den alten Römern ist das Gestein unter dem Namen Pulvis Puteolanus (von Puteoli, dem heutigen Puzzuoli) als Cement benutzt. Die rothe Substanz wird der schwarzen vorgezogen. Die Zusammensetzung der Puzzolane ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	Nach Rivot.		
Aufschließbar in Salzsäure:	Italien.	Herault.	Auvergne.
Kieselsäure	19,5	21,0	28,2
Thonerde	9,7	10,7	2,0
Eisenoxyd	6,3	6,8	21,8
Kalkerde	8,0	1,5	9,0
Magnesia	0,9	1,1	—
Alkali	2,6	3,0	1,2
Unaufschließbar in Salzsäure:			
Kieselsäure	32,7	33,5	25,0
Thonerde	8,1	8,2	6,7
Kalkerde	1,2	1,3	1,3
Glühverlust	10,2	12,4	4,1
	99,2	99,5	99,3

Nach **Berthier**.

		Italien
Kieselsäure	44.5	59,15
Thonerde	15,0	21,27
Kalkerde	8,8	1,90
Magnesia	4,7	—
Eisenoxyd	12,0	4,76
Kali	1,4	10,60
Natron	4,1	
Wasser	9,2	2,56

Nach **Sauvage** enthielt Puzzolane aus den Ardennen 56 lösliche Kieselsäure, 7 Thon, 17 feinen Quarzsand, 12 Chlorit und 8 Wasser.

Erhitzt man die natürlichen Cemente (Traß, Puzzolane, Sartorin) für sich bis zur Austreibung des Wassers, welches sie entweder nach und nach aus der Atmosphäre oder nach **Pettenkofer** durch Einwirkung salzsaurer Dämpfe aufgenommen haben, so ziehen sie kein Wasser mehr an und erhärten auch mit Kalk nicht mehr.

Zur Mörtelbereitung nimmt man in Italien (früher auch in England und Holland) auf 1 Th. Kalk 1 bis 2 Th. Puzzolane mit oder ohne Sand. Man mengt auch wohl 1 Th. Kalkbrei mit 2 Th. Sand und 3 Th. Puzzolane, breitet das Gemenge auf dem Boden aus, schüttet in ein ausgehöhltes Loch 1 Th. ungelöschten Kalk, begießt mit Wasser, bedeckt den Kalk beim Beginn des Löschens mit der teigigen Masse und arbeitet die Masse unter Zusatz der nöthigen Wassermenge gehörig durch.

*) Karsten's Arch. 1. R. XVIII, 502.

Zu Hafenbauten in Toulon verwendete man ein Gemenge von 3 Th. Kalk, 4 Th. Puzzolane, 1 Th. Hammerschlag, 2 Th. Sand und 4 Th. Steingrus.

In Frankreich stellen viele Fabriken **künstliche Puzzolane** nahezu von der Güte der italienischen her.

Wallace fand altrömische Puzzolane-Mörtel wie folgt zusammengesetzt:

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure und Sand	41,10	33,36	36,26	30,24
Thonerde	14,70	2,86	16,39	10,64
Eisenoxyd	4,92	2,32	1,23	3,67
Kalk	15,30	29,88	19,71	25,19
Magnesia	0,30	0,25	0,71	0,90
Kali	1,01	3,40	nicht bestimmt	
Natron	2,12	3,39	„	„
Kohlensäure	11,80	23,70	13,61	17,97
Organische Stoffe	2,28	1,50	—	2,48
Wasser	5,20	1,00	8,20	5,50

a Von Hadrians Villa in Tivoli bei Rom. b Von der Innenseite einer Mauer in Pompeji. c Von dem Dache latinischer Gräber. d Von einer Mosaik in den Bädern Caracalla's in Rom.

Traß (Tarraß) bildet an mehreren Punkten des rechten Rheinufers, besonders im Nette- und Brohlthal bei Bonn, mächtige Thäler ausfüllende Conglomerat-Bänke von gelber oder grauer Farbe, mürbe, zerreiblich und aus den Bestandtheilen trachytischer Gesteine hervorgegangen, im Wesentlichen zertrümmerter und zerriebener Bimstein. Wird ähnlich wie Torf terrassenförmig gestochen (daher der Name) und an der Luft getrocknet.

Der Traß kommt entweder, z. B. von Andernach und Weißenthurm aus, in gepochtem oder gemahlenem Zustande (**wilder Traß**) in den Handel oder in Brocken (**echter Traß**), wo man dann vor einer Verfälschung sicher ist. Letztere müssen möglichst frei von fremden Beimengungen sein, sich scharf anfühlen und möglichst fest und hart sein, so daß die scharfen Ecken sich nur schwierig abbrechen lassen. Spec. Gew. 0,8 bis 1,07. Gemahlenem, aber nicht staubigem Traß giebt man wegen größerer Feinheit den Vorzug vor gepochtem. Eine Verfälschung desselben mit Sand kann man dadurch erkennen, daß man das Pulver in einem Glase mit Wasser anrührt, wo dann beim Setzenlassen Sand zuerst niederfällt. Bei reinem Traß erfolgt der Niederschlag gleich vollständig ohne Absonderung verschiedener Schichten. Auch kann man sich durch eine directe Probe (S. 613) am besten von seiner Bindekraft überzeugen. Man nennt wohl nur das gepulverte Product Traß und das Rohmaterial **Duck- oder Tuffstein**. Dem Traß in ihrer Wirkung stehen andere vulcanische Producte mehr oder weniger nahe, als **Pausilipptuff**, **Basalttuff**, **Peperin**, **Bimstein** u. a.

Auf der linken Rheinseite zwischen Andernach und Coblenz lagern 15 und mehr Fuß dick lose Bimsteinkörner über einander, welche mit Kalkbrei zu einer ganz steifen Masse angemengt, in Ziegelformen geschlagen, auf Holzgestellen getrocknet und als **künstliches Kalk-Bimsteinconglomerat** als sehr leichte Steine zu baulichen Zwecken angewendet werden und das natür-

liche Conglomerat (Engerser Sandsteine) an Haltbarkeit übertreffen. Dieses wird im Format von Ziegelsteinen terrassenförmig herausgeschnitten und getrocknet.

Die Traßmühlen*) haben eine ähnliche Einrichtung wie Gipsmühlen. Eine Kollermühle mit 2 aufrecht gehenden Steinen von 4 Fuß 8 Zoll Durchmesser und 11 Zoll Höhe liefert bei 13 Umdrehungen pr. Minute in 1 Stunde 6 bis 8 preuß. Scheffel (zu 100 Pfd.) feinen gekörnten Traß mit 5 bis 6 Pferdekräften.

In Amsterdam wird ein künstlicher Traß (holländischer) aus stark gebranntem Thon hergestellt, den man vom Meeresgrunde heraufholt.

Die Zusammensetzung verschiedener Traßsorten ergiebt sich aus folgenden Analysen:

In Salzsäure aufschließbar:	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselsäure	11,50	29,5	31,0	57,0	48,94
Thonerde	17,70	5,1	10,5	16,0	18,95
Eisenoxyd	11,77	3,9	6,1	5,0	12,35
Kalkerde	3,16	6,5	3,0	2,6	5,41
Magnesia	2,15	1,1	0,7	1,0	2,47
Kali	0,29 }	6,4	1,0	7,0	0,37
Natron	2,44 }			1,0	3,56
	49,01				
Wasser		—	—	9,6	7,06
In Salzsäure unaufschließbar:					
Kieselsäure	37,44	28,0	23,0	—	—
Thonerde	1,25	5,0	6,0	—	—
Eisenoxyd	0,57	—	—	—	—
Kalkerde	2,25	1,2	1,0	—	—
Magnesia	0,27	—	—	—	—
Kali	0,08	—	—	—	—
Natron	1,12	—	—	—	—
	42,98				
Wasser	7,65				

a Traß aus dem Brohlthal nach Elsner**). b und c holländischer Traß nach Rivot. d und e sonstige Traßsorten; in e betrug der lösliche Theil 49, der unlösliche 43 Proc.

Vohl***) hat neuerdings den Traß aus dem Brohlthal (Herfeldsche Grube an der Straße von Plaidt nach Keuft) untersucht und folgende Resultate erhalten:

Wäßriger Auszug = 0,62 Proc., darin:

Magnesium, Kalium, Natrium	43,86
Chlor	27,57
Wasser	21,43
Durch Glühen unlöslich geworden	7,14
Spuren von Eisen, Thonerde, Kalk, Mangan, Schwefelsäure	—
	100,00

In Salzsäure löslich = 45,59 Proc.:

Kieselsäure	11,29
Thonerde	35,14
Eisenoxydul	6,58
Manganoxydul	1,28
Kalk	2,73
Magnesia	1,77
Kali	7,72
Natron	5,41
Phosphorsäure	0,11
Wasser mit Spur Ammoniak	27,74
Spur von Schwefeleisen	—
Verlust	0,23

*) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's Encykl. Bd. 4, S. 354, 1865.

**) Dingler's Journ. 93, 441.

***) Dingler's Journ. 173, 201.

In Salzsäure unlöslich = 53,79 Proc., darin:

Kieselsäure	89,09
Thonerde	4,21
Eisenoxydul	0,80
Magnesia	0,93
Kali	1,21
Natron	2,36
Verlust	1,40
	100,00

Zusammensetzung der Traßmasse:

Wasser mit Spur Ammoniak	12,65
Kieselsäure	53,07
Thonerde	18,28
Eisenoxydul	3,43
Manganoxydul	0,58
Kalk	1,24
Magnesia	1,31
Kali	4,17
Natron	3,73
Phosphorsäure	0,05
Chlor	0,17
Magnesium, Kalium etc.	0,27
Wasser und Spur Schwefelsäure	0,13
Unlöslicher Rückstand des wäßrigen Auszuges	0,04
Verlust	0,88
	100,00

Von abweichender Zusammensetzung fand Schafhäutl den wahrscheinlich aus einer Mischung von Opal und Feldspath bestehenden Traß im Rieß bei Nördlingen, und zwar in Salzsäure Lösliches = 14,96 und Unlösliches = 85,04 von folgender Zusammensetzung:

	In Salzsäure Unlösl.	Lösl.
Kieselsäure	68,23	47,54
Thonerde	10,15	14,58
Eisenoxyd	3,82	12,37
Kalkerde	2,41	2,00
Magnesia	7,98	7,08
Alkalien	0,34	5,34
Wasser	7,07	11,09

Von gemahlenem rheinischen Traß wiegt 1 Cubikfuß rheinl. fest eingestampft 74¼ Pfd. Gute Mörtel erhält man aus 1 Th. Kalkbrei, 2 Th. Traßmehl ohne Wasser; oder 1 Th. ungelöschtem Kalk, 2 Th. an der Luft gelöschtem Kalk und 1 Th. Traß mit möglichst wenig Wasser, oder 2 Th. gelöschtem Kalk, 1 Th. Traß und 8 Th. scharfem reinen Sand.

1 Cubikfuß Traß mit 1 Cubikfuß Aetzkalk = 82 Pfd. und $^1/_{10}$ Cubikfuß Wasser giebt 1,6 Cubikfuß Mörtel oder 1,57 Cubikfuß harte Masse; 2 Cubikfuß Traß mit 1 Cubikfuß Aetzkalk und ½ Cubikfuß Wasser geben 2,54 Cubikfuß Mörtel oder 2,52 Cubikfuß harte Masse; 3 Cubikfuß Traß mit 1 Cubikfuß Aetzkalk und 1 Cubikfuß Wasser geben 3,5 Cubikfuß Mörtel oder 3,5 Cubikfuß harte Masse.

Traßmörtel mit 1½ Zoll großen Ziegel- oder Sandsteinbrocken giebt ausgezeichneten Beton.

Santorinerde, auf den griechischen Inseln Santorino, Theresia und Aspronisi als mächtige hellgrau gelbliche oder hellgrau röthliche, weiche, leicht zerreibliche erdige Masse vorkommend, fühlt sich sehr scharf und trocken an, enthält eine Menge größerer und kleinerer Bimsteinkörner und besteht bei 1,55 spec. Gew. nach Elsner aus:

		Theil	
		Lösl.	Unlösl.
Kieselsäure	68,50	—	64,34
Thonerde	13,31	5,83	5,05
Eisenoxyd	5,50	4,83	1,61
Kalkerde	2,36	3,62	—
Magnesia	0,73	Spr.	2,77
Kali	3,13	—	4,83
Natron	4,71	—	6,05
Kochsalz	0,31	—	—
Wasser	1,05	1,50	—

Die Santorinerde, durch Säuren weniger aufschließbar, wie Traß, wird in Griechenland, an der dalmatischen Küste, in Algier ꝛc. schon seit länger besonders zu Wasserbauten benutzt. Für stets unter dem Wasser bleibendes Mauerwerk mengt man 7 Th. Santorinerde mit 2 Th. gelöschtem Kalk und 7 bis 9 Th. zerschlagenen Steinen, für zeitweilig auch der Luft ausgesetztes Mauerwerk 6 Th. Santorinerde mit 2 Th. gelöschtem Kalk und 6 bis 7 Th. Steinen.

Thone (I. 493) müssen, insofern sie als Cemente benutzt werden sollen, durch mehr oder weniger starkes Brennen für sich oder mit Kalk aufgeschlossen werden und dann eine ähnliche Zusammensetzung, wie die vorher angeführten bewährten Cemente haben.

Nach Dullo liefern sandfreie Thone, welche sich bei 10 Minuten langem Kochen durch Schwefelsäure zersetzen, gute Cemente, indem sie sich dann auch durch Kalk aufschließen. Thone, welche sich durch bloßes Erhitzen aufschließen, kommen selten vor. Scott*) schließt die Thonsubstanz durch Ueberleiten von schwefliger Säure auf. Zuweilen brennt man reinen Kalk (Kreide) mit $^1/_4$ gemahlenem Quarz oder Feuersteinen zu einem Cement.

Ziegelmehl, am besten scharf gebrannte Steine, wie die holländischen Klinker, dient oft als Ersatz für Traß wegen größerer Wohlfeilheit. Passende Compositionen sind 1 Th. fetter Kalk mit 2 und 1 Th. magerer Kalk mit 1 Th. Ziegelmehl, wohl bei Zusatz von etwas Sand, besonders wenn das Ziegelmehl sehr fein ist. Ein Gemenge von 2 Th. Weißkalk, 3 Th. Ziegelmehl und 3 Th. Flußsand mit wenig Wasser gemengt und 2 Th. Kalkmehl darin gelöscht giebt einen guten Mörtel, der rasch verbraucht werden muß.

Aschen von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf, cinderfrei, werden mit dem gleichen oder halben Gewicht zu Pulver gelöschten Kalks vermengt. In ähnlicher Weise verwendet man wohl Schlacken**) von Kupfer-, Zink- und Eisenhüttenprocessen, welche aber nicht zu eisenreich sein dürfen und mit Säure gelatiniren. Auch zu eisenarme Schlacken taugen nicht.

Wasserglas, 11 Th. feingepulvert mit 100 Th. Aetzkalk gemengt, giebt einen guten hydraulischen Kalk.

B. Hydraulischer Mörtel aus natürlichen Cementsteinen (Romancemente)***). Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts ließ man sich in England zu Wasserbauten Puzzolane unter dem Namen römischer Cement von Italien kommen und vermengte denselben mit Kalk. Als der Bedarf an hydraulischem Mörtel größer wurde, suchte man im Inlande selbst nach einem solchen Cementzuschlag und fand denselben, — nachdem bereits im Jahre 1759 Smeaton erprobt hatte, daß alle thonigen Kalksteine nach dem Brennen unter Wasser erhärten, — gleich im richtigen Verhältnisse mit Kalk gemengt in Gestalt von Kalksteinnieren im Londonclay, welcher letztere an den Meeresküsten (Sommersetshire, Derbyshire, Yorkshire, Inseln Whigt, Thanet und Sheppey ꝛc.) zerstört wird, so daß die lose an den Strand getriebenen faust- bis kopfgroßen Nieren sich leicht sammeln lassen. Aehnliche Kalknieren hat man bei Neustadt-Eberswalde, auf Rügen, an der französischen Küste bei Boulogne u. a. gefunden. Die englischen Cementsteine werden wohl Themse- oder Sheppeysteine, die französischen Galets de Boulogne genannt. Die englischen Steine kommen auch als Schiffsballast nach Deutschland und werden daselbst (z. B. in Hamburg und Berlin) zu Cementen verarbeitet.

Solche Nieren haben folgende Zusammensetzung:

	Nach Berthier u. Drapiez.	
	Engl.	Boulogne.
Kohlensaurer Kalk	65,7	61,6
Kieselsäure	18,0	15,0
Thonerde	6,6	4,8
Magnesia	0,5	—
Eisenoxydul	6,0	6,0
Manganoxydul	1,6	—
Wasser	1,2	6,6
Eisenoxyd	—	3,0

Nach Schafhäutl enthält der Sheppeystein:

In Salzsäure lösl.		unlösl.	
Kohlensauren Kalk	67,12	Kieselsäure	16,51
Magnesia	1,33	Thonerde	4,20
Eisenoxydul	5,50	Eisenoxyd	1,03
Manganoxydul	1,55	Manganoxyd	0,61
Thonerde	0,41	Magnesia	0,41
	75,91	Alkalien	0,88
			23,64

Auf 100 Kieselsäure in dem Thone kommen 25,4 Thonerde, 6,2 Eisenoxyd und 5,3 Alkalien.

Kayser fand darin:

Thon	22,00
Kohlensauren Kalk	63,45
Kohlensaure Magnesia	1,50
Phosphorsauren Kalk	2,50
Eisen- u. Manganoxyd	9,40
Kali	1,15

Nach H. Meyer sind die englischen Steine zusammengesetzt aus:

In Salzsäure lösl.		unlösl.	
Kohlensaurem Kalk	66,99	Kieselsäure	16,89
Kohlensaurer Magnesia	1,67	Thonerde	4,32
Kohlensaurem Eisenoxydul	6,95	Eisenoxyd	1,72
Thonerde	0,39	Kalkerde	Spr.
	76,00	Magnesia	0,37
			23,30

1796 nahm Parker ein Patent auf die Bereitung von hydraulischem Kalk aus den Sheppeysteinen und nannte sein Product wegen dessen der Puzzolane ähnlichen rothbraunen Farbe Roman- oder römisches

*) Dingler's Journ. 175, 292.

**) Elsner in Dingler's Journ. 106, 321.

***) Schafhäutl über Roman- und Portlandcement in Dingler's Journ. 122, 186; Englische Cementsorten in Polyt. Centralbl. 1848, S. 99.

Cement, welcher Name auf alle aus natürlichen Cementsteinen gebrannte Producte übergegangen ist.

Der Cementstein wird in England in Schachtöfen, zuweilen auch in Meilern scharf gebrannt (in einer Temperatur, bei welcher fast Verglasung eintritt), dann feingemahlen, gesiebt und in Tonnen verpackt. Bei dunkel braunrother Farbe saugt das Mehl beim Anmachen mit Wasser wenig davon ein, erwärmt sich kaum merklich und erhärtet, frisch gebrannt, fast augenblicklich, wenn es ohne alle Beimischung zum dicken Brei angerührt worden. Die Zusammensetzung solcher Cemente ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	Faißt.	Berthier. Englischer.	Faißt. Hamburg.	Lesage. Boulogne.
Kieselsäure	13,66	—	19,21	—
Thon	9,97	36,0	9,05	31,0
Thonerde	7,46	— }	22,03	—
Eisenoxyd	13,41	8,6 }		15
Kalk	40,41	55,4	41,81	54,0
Magnesia	2,38	—	0,78	—
Kali	0,36	—	0,37	—

Der von Berthier untersuchte englische Cement, sowie der Boulogner sind aus den oben angezeigten, von Berthier und Drapiez analysirten Kalksteinen erfolgt.

Man mengt für den Gebrauch am besten 1 Th. englischen Romancement mit 2 Th. Sand; bei 3 Th. von letzterem muß der Cement frisch sein, wenn der Mörtel gut sein soll. 1 Cubikfuß Cement giebt mit 1, 2 und 3 Cubikfuß Sand resp. 1,50, 2,25 und 3,00 Cubikfuß Masse. 1 Tonne zu 5 Bushels = 5,88 preuß. Cubikfuß) enthält 336 Pfd. Cement (beste Sorte $3\frac{1}{2}$ Thlr.).

Romancement von Woderb und Goslich in Berlin, aus englischem Gestein bereitet, wiegt pr. Tonne zu $4\frac{1}{3}$ Cubikfuß netto 336 Pfd. preuß. (kostet $3\frac{1}{3}$ Thlr.); 1 Cubikfuß stark zusammengestampft 90 Pfd.; 1 Cubikfuß erfordert etwa $\frac{8}{11}$ Cubikfuß Wasser, 1 Tonne giebt $4\frac{1}{3}$ Cubikfuß Mörtel, mit $4\frac{1}{3}$, $8\frac{2}{3}$ und 13 Cubikfuß Sand versetzt resp. $7\frac{2}{3}$, $11\frac{5}{6}$ und $15\frac{2}{3}$ Cubikfuß Mörtel. Der mit $4\frac{1}{3}$ Cubikfuß Sand pr. Tonne angemachte Mörtel ist in 4 bis 5 Wochen hart.

Eine längere Reihe von Jahren war von allen aus natürlich vorkommenden Kalksteinen dargestellten hydraulischen Mörteln der englische Romancement fast der einzig angewendete, obgleich es nicht an empirischen Versuchen, Surrogate dafür zu finden, fehlte. Erst nachdem Fuchs*) 1830 seine Anschauungsweise über die Erforderniße zur Herstellung hydraulischer Mörtel bekannt gemacht, fand man in manchen Mergeln**) (I. 492) ein allgemeiner verbreitetes Rohmaterial für solche Mörtel. Auf ihre Verwendbarkeit ist von wesentlichem Einfluß:

a) Die Zusammensetzung (S. 612). Taugliche Mergel müssen beim Behandeln mit Salzsäure einen thonigen Rückstand von 25 bis 30 Proc. hinterlassen, welcher sich in seiner Zusammensetzung dem in den Sheppeysteinen enthaltenen (S. 656) oder besser noch dem in dem später zu erwähnenden echten Portlandcement enthaltenen Medwaythone mit

Thonerde	17,0
Eisenoxyd(ul)	21,6
Kali	2,8
Natron	3,0

auf 100 Kieselsäure nähert, also Silicaten von Thonerde mit einer größeren Menge von Eisenoxydul und Alkali. Je mehr freie Kieselsäure in dem Rückstande, um so mehr nimmt die hydraulische Eigenschaft des Kalks ab. Kalksteine, in deren Rückstand auf 100 Th. Kieselsäure nur 8 Thonerde und weniger kommen, zeigten mindere Qualität und erhärteten bei noch geringerem Thonerdegehalt erst dann im Wasser, nachdem sie nach dem Anmachen mehrere Tage an der Luft gestanden.

Soll der Eisengehalt im Kalke wirksam sein, so darf er sich nicht durch Säure ausziehen lassen, sondern muß als Oxydul zumeist im Rückstande bleiben (S. 649). Von dem unter Umständen schädlichen Einflusse eines größeren, über mehrere Procente hinausgehenden Magnesiagehaltes (S. 649), sowie von dem Einflusse der Alkalien (S. 650) war bereits die Rede.

Carolath fand mehrere Thone, welche sich zur Darstellung von Portlandcement eigneten, ähnlich zusammengesetzt, wie den an Alkali und Eisenoxydul reichen Medwaython und spielten diese beiden Körper die oben (S. 649) bezeichnete Rolle. Nach demselben ist die Brauchbarkeit eines Thones für die Portlandcementfabrikation bedingt durch einen Gehalt an

Kieselsäure	von 60	bis 70	Proc.,
Thonerde	„ 10	„ 20	„
Eisenoxydul	„ 10	„ 15	„
Alkali	„ 4	„ 6	„

bei welchem Verhältniß sich beim Brennen eine günstig wirkende leichtflüssige Schlacke (S. 649) erzeugt. Dabei darf nicht zu viel Kalkerde im Thone selbst chemisch gebunden sein, weil man beim Brennen die Bildung von zu viel Kalksilicat möglichst vermeiden will, was möglich ist, wenn der Thon obige Leichtflüssigkeit herbeiführende Bestandtheile enthält.

Nach Pettenkofer und Gardisfal*) sollen manche Mergel durch Tränken mit Kochsalzlösung und Brennen in gute Cemente verwandelt werden, und man schreibt wohl dem Natrongehalt des bei der Portlandcementfabrikation gebräuchlichen Medwaythones seine günstige Wirkung zu.

b) Die Temperatur beim Brennen. Das Brennen muß bei einer Temperatur geschehen, in welcher die Kohlensäure größtentheils entweicht und das in Säuren unauflösliche, dem Kalkstein beigemengte Silicat (Thon) aufgeschlossen wird, d. h. sich eine Verbindung der Kieselsäure oder des Silicats mit etwas Kalk bildet, welche von Säuren unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure zersetzt wird. Ein solches Silicat hat dann die Fähigkeit, mit Wasser in Berührung unter noch weiterer Kalkaufnahme ein erhärtendes sehr

*) Dingler's Journ. 49, 271.

**) Untersuchung hydraulischer Kalke des oberfränkischen Mainthales im Polyt. Centralbl. 1845, S. 392; Classification der Kalksorten im Polyt. Centralbl. 1849, S. 353; Kripp, Mergelkalk von Häring in Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1865, Nr. 40, 41; Lieven in Liebig's Jahresber. 1865, S. 795; Kletzinsky ebend. S. 798.

*) Polyt. Centralbl. 1857, S. 1385.

basisches Kalkhydrosilicat zu erzeugen. Nach den neueren Ansichten (S. 648) muß sich Kalkaluminat bilden, wozu eine höhere Temperatur erforderlich ist.

Wendet man bei eisen- und alkaliarmen, kieselerdereichen Materialien eine bis zum Fritten steigende Temperatur an, so bildet sich zu viel Kalksilicat, es wird dann auf nassem Wege zu wenig Kalk aufgenommen und der Mörtel erhärtet weniger. Dagegen ist bei einem alkali- und eisenoxydulhaltigeren Thone eine Sinterung oder Schmelzung (z. B. bei Darstellung von Portlandcement) aus (S. 649) angegebenem Grunde erwünscht und trägt zur Entstehung eines festen Mörtels bei. Da dann der Thon früher in Fluß geräth, als die Kohlensäure aus dem Kalk entfernt ist, so entstehen bei deren Entweichen Schlackenbläschen, deren in Blättchen zertrümmerte Wandungen nach Carolath die für guten Portlandcement charakteristische blättchenförmige Structur geben. Schmilzt der Thon erst bei einer Temperatur, wo die Kohlensäure bereits aus dem Kalke entwichen, so zeigt das Pulver unter dem Mikroskop keine Spur von blasiger oder blättriger Textur und liefert weniger dichtes Cement. Während bei gut gebrannten Cementen die aus dem leichtflüssigen Thon gebildete Hülle die Kalktheilchen umgiebt, so daß sie weniger leicht Wasser aufnehmen und dann allmäliger erhärten (S. 649), so ziehen zu schwach gebrannte Cemente das Wasser schneller an, erhitzen sich stärker und erhärten schneller, geben aber weniger festen Mörtel. Je cohärenter und dichter ein Material, desto fester wird der daraus gebrannte hydraulische Mörtel. Bei gleicher Brennhitze und gleicher Zusammensetzung zweier Mergel kann ihre hydraulische Qualität doch sehr verschieden sein, wenn der Aggregatzustand ihrer Gemengtheile nicht gleich ist, z. B. in dem einen der Thon feineres, in dem anderen gröberes Pulver bildet, welches letztere zur Erzeugung eines guten Products eine höhere Temperatur erfordert, als ersteres.

Es muß deshalb zur Beurtheilung der Qualität eines Mergels am besten eine empirische Probe in der Weise angestellt werden, daß man, nachdem der unlösliche Rückstand ermittelt (S. 612), dasselbe Material bei verschiedenen Temperaturen brennt, zerreibt, mit Wasser zu Kugeln formt und beobachtet, in welcher Zeit dieselben im Wasser erhärten (S. 613).

Das Brennen der Mergel*) geschieht am besten in continuirlich gehenden Schachtöfen mit eingemengten Brennmateriallagen (S. 593), mittelst deren Dicke man die Temperatur am besten regeln kann. Bei Flammenfeuerung werden die dem Roste nächsten Stücke leicht zu stark gebrannt. Gaare Stücke haben durch und durch eine gleichmäßige mehr oder weniger röthliche Farbe, während ungaare noch einen Kern von der graulichen Farbe des Mergels besitzen und ausgehalten werden müssen. Zu stark gebrannte Stücke sind zu hart und klingen beim Anschlagen. Nach dem Brennen wird das Material unter Stampfen oder Walzen zerkleint, in gewöhnlichen oder Kollermühlen fein gemahlen, gesiebt und gut gegen Luftzutritt in Fässern verpackt.

Die Zusammensetzung roher Steine und die Veränderungen, welche dieselben beim Brennen erleiden, ergeben sich aus nachstehenden Analysen:

Berthier (1 bis 7) und Muspratt (8 und 9) fanden in rohen Steinen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlensauren Kalk	89,0	82,5	80,0	79,2	76,5			86,87	82,82
Kohlensaure Magnesia	2 0	4,1	1,0	2,5	3,0	} 83,40	79,16	3,90	3,76
Kohlensaures Eisenoxydul	—	—	—	6,0	3,0			—	—
Kohlensaures Manganoxydul	—	—	—	—	1,5	0,90	—	—	—
Kieselerde			{ 17,0	6,5	11,6	} 13,97	19,14	5,00	11,76
Thonerde	} 9,0	13,4	1,0	3,8	3,6				
Eisenoxyd			—	—	—	1,73	1,70	} 4,23	1,66
Kohlenstoff			—	2,0	—	—	—		
Wasser	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—
Verlust	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Der daraus gebrannte Kalk enthielt in 100 Theilen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kalk	82,0	79,3	70,0	74,0	68,3	Nicht bestimmt.			
Magnesia	1,5	3,5	1,0	2,0	2,0				
Thon	16,5	16,7	29,0	17,0	24,0				
Eisenoxyd	—	—	—	7,0	5,7				
Verlust	—	0,5	—	—	—				
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0				

1 Ist ein Kalkstein aus dem Juragebirge, er hat gewöhnlich eine hellgraue Farbe, sein Ansehen ist aber veränderlich.

2 Ein Kalkstein von Nimes, er ist gelblich grau und wird sehr als hydraulischer Kalkstein geschätzt.

3 Eine mergelartige Substanz von Sennoches, die im gewöhnlichen Zustande in Wasser zu Schlamm zer-

*) Brennofen in Wiebe's Skizzenbuch, Heft 5.

fällt. Beim Digeriren des Steines in Salzsäure bleibt Kieselerde zurück, die sich aber völlig in Kali löst.

4 Ein dichter Kalkstein von unbekanntem Ursprung.

5 Ein Kalkstein von Metz; er ist dicht, von erdigem Bruch und hat eine blaugraue Farbe.

6 Ein Kalkmergel von Blankenstein.

7 Kalkmergel von Helbigsdorf bei Freiberg.

8 und 9 sind zwei Analysen von ausgezeichnetem hydraulischen Kalkstein von Halkin Mountain bei Holywell in Flintshire; sie sind festkörnig und haben eine schmutzig graue Farbe. Der daraus dargestellte Cement ist unter Anderem zum Bau der Docks in Birkenhead angewendet; er erhärtet rasch und wird so hart, daß das Ganze nur eine Masse bildet.

H. Meyer hat zuerst die in Salzsäure löslichen und unlöslichen Bestandtheile solcher Gesteine für sich analysirt:

	1	2	3	4	5	6
Kohlensaurer Kalk	67,86	66,99	49,06	76,82	62,47	39,72
Kohlensaure Magnesia	5,62	1,67	29,32	2,81	1,35	28,48
Kohlensaures Eisenoxydul	3,30	6,95	16,83	3,21	5,85	7,50
Thonerde	—	0,39	—	0,89	0,93	—
Summe des in Salzsäure löslichen Theiles	76,78	76,00	95,21	83,73	70,60	75,70
Kieselerde	15,57	16,89	3,35	11,03	20,93	Nicht bestimmt.
Thonerde	4,18	4,32	0,86	2,86	7,72 (Thonerde und Eisenoxyd)	
Eisenoxyd	1,13	1,72	0,43	1,86		
Kalk	0,15	0,05	0,06	0,12	0,12	
Magnesia	0,57	0,37	0,01	0,05	0,30	
Summe des in Salzsäure unlöslichen Theiles	21,60	23,35	4,71	15,92	29,07	
Verlust	1,62	0,65	0,08	0,35	0,33	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

1 Ist ein Kalkstein von Krienberge bei Rüdersdorf, er lagert unter dem Sande, gehört zur oberen Abtheilung des Muschelkalks, kommt im Zustande der größten Verwitterung vor und kann nicht zum gewöhnlichen Mörtel verwendet werden.

2 Kalksteinnieren von der Insel Sheppey; sie sind gelblich braun, derb und fest. Dieser Kalk wird zur Darstellung des Romancements gebraucht; dieselben Nieren kommen im sogenannten Londonthon, welcher ein Glied der tertiären Formation ist, vor.

3 Kalkstein, zur Muschelkalkformation gehörend, der das Lager von Bleierz bei Tarnowitz bedeckt. Er ist bläulich grau, derb und zum Krystallinischen hinneigend.

4 Ein Cementstein von Hausbergen bei Minden. Dieser Stein wird zur Darstellung des Cements zu gleichen Theilen mit dem folgenden vermischt.

5 Von demselben Fundorte, aber nicht so fett als der vorige, verwittert, dunkel blaugrau und von schieferiger Structur.

6 Von Cassel; der Stein wird dort in der Koch'schen Cementfabrik verarbeitet; es ist ein röthlich gelber Mergel, dolomitisch und gehört dem unteren Muschelkalk an.

Bohl *) fand in gutem gebrannten Trier'schen hydraulischen Kalk nach Abzug von 1,6 bis 2 Proc. Kohlensäure:

Kalk	56,79
Thonerde	23,12
Magnesia	17,59
Kieselsäure	2,04
Eisen, Mangan u. Phosphorsäure	0,27

Drude **) hat Cementkalksteine von Greene untersucht.

Knauß ***) hat eine Reihe englischer Cementkalksteine nebst zugehörigen Cementen und daraus hergestellten Würfeln untersucht:

*) Dingler's Journ. 155, 359.
**) Chem. Centralbl. 1864, S. 1036.
***) Dingler's Journ. 135, 361.

	a	a'	a"	b	b'	b"	c	c'	c"
Unlöslich in Salzsäure:									
Quarz	6,0	6,2	8,4	12,3	8,3	3,1	9,2	11,0	7,8
Kieselsäure	10,5	0,3	3,8	9,0	0,5	1,2	8,1	2,8	1,2
Eisenoxyd	1,2						2,1		
Manganoxyd	—	1,3	2,5	1,9	1,7	0,6	—	4,4	0,4
Thonerde	2,5			2,4			3,8		
	20,2	7,8	14,7	25,6	10,5	4,9	23,2	18,2	9,4
Löslich in Salzsäure:									
Kieselsäure	0,7	19,4	8,1	0,6	17,4	17,6	0,5	9,1	9,2
Eisenoxyd	11,6	9,2	6,6	6,3	12,4	9,5	2,3	7,1	6,1
Thonerde	4,3	7,3	5,9	1,1	4,6	6,6	68,7	—	—
Kohlensaurer Kalk	52,4	—	—	57,8	—	—	2,3	—	—
Kohlensaure Magnesia	7,0	—	—	5,7	—	—	—	—	—
Kalkerde	—	48,2	42,8	—	46,1	36,6	—	49,6	40,0
Magnesia	—	2,7	1,9	—	3,7	1,7	—	1,6	1,6
Kali	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	1,1	0,7	0,8	1,0
Natron	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
Kohlensäure	—	3,4	11,8	—	3,6	13,5	—	2,7	8,6
Wasser	2,8	1,0	6,9	1,8	0,7	8,3	0,4	0,9	8,6
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ganze Zusammensetzung:									
Kohlensaurer Kalk	54,0	63,0	65,3	58,8	60,5	60,0	69,0	64,6	64,9
Kohlensaure Magnesia	7,2	4,2	3,4	5,8	5,7	3,3	2,3	2,4	3,0
Kali	0,8	0,6	0,8	1,0	0,7	1,0	0,7	0,7	0,9
Natron	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
Quarz, Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd	37,8	32,0	30,3	34,2	33,0	35,5	27,7	32,2	31,1

a Kalkstein aus der Grafschaft Kent, a' Sheppeycement daraus und a" Würfel davon. b Kalkstein aus der Grafschaft Essex, b' Harwichcement daraus und b" Würfel. c Kalkstein aus der Grafschaft Yorkshire, c' Whitebycement und c" Würfel.

Die thonhaltige Substanz von b und c enthielt auf 100 Th. Kieselsäure:

	b.	c.
Thonerde	11,2	21,9
Eisenoxyd	8,9	12,9

Nach **Feichtinger** *) hatten bayerische Mergel (A bis E) und daraus gebrannte Cemente (A' bis E') nachstehende Zusammensetzung:

Rohe Mergel.		A	B	C	D	E
In Salzsäure löslich.	Wasser	1,04	4,12	6,12	2,28	1,06
	Kohlensaurer Kalk	55,87	59,33	68,02	61,08	73,11
	Kohlensaure Magnesia	0,60	0,88	1,60	1,08	2,13
	Manganoxydul	Spr.	—	—	0,40	Spr.
	Eisenoxyd	5,03	6,93	2,61	4,95	2,24
	Thonerde	1,16	4,07	5,13	2,83	1,06
	Phosphorsäure	—	—	Spr.	Spr.	0,44
	Schwefelsäure	0,74	1,02	1,08	0,26	0,82
In Salzsäure unlöslich.	Kalk	0,70	Spr.	Spr.	—	0,84
	Magnesia	Spr.	Spr.	—	—	Spr.
	Eisenoxyd	2,04	1,10	1,30	1,36	2,30
	Thonerde	2,60	1,63	1,04	0,80	2,88
	Kieselsäure	29,19	20,14	12,70	24,05	12,10
	Kali	0,35	0,28	0,24	0,35	0,36
	Natron	0,50	0,46	0,62	0,32	0,53
		99,82	99,96	99,96	99,87	99,94

*) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 69; Wagner's Jahresber. 1858, S. 214.

	Rohe Mergel.	A′	B′	C′	D′	E′
In Salzsäure löslich.	Wasser	0,72	1,47	0,68	1,20	1,31
	Kalk	44,96	46,07	52,46	47,53	50,40
	Magnesia	1,52	0,90	0,50	2,04	1,24
	Manganoxyd	Spr.	—	—	0,56	Spr.
	Eisenoxyd	5,83	5,00	8,07	7,34	8,64
	Thonerde	6,43	7,13	7,43	4,15	4,71
	Kohlensäure	4,52	1,38	2,25	5,58	4,61
	Phosphorsäure	—	Spr.	Spr.	Spr.	0,52
	Schwefelsäure	1,20	1,96	1,30	0,40	1,10
	Kali	0,45	0,25	0,30	0,48	0,50
unlöslich.	Natron	0,65	0,56	0,78	0,60	0,73
	Eisenoxyd	0,40	0,58	0,28	0,80	Spr.
	Thonerde	0,74	0,36	0,83	0,60	0,70
	Kieselsäure	32,60	34,07	25,21	28,56	25,29
		100,01	99,75	100,09	99,84	99,72

In der thonhaltigen Substanz in bayerischen Mergeln (a und b) und Kalksteinen (c bis e) fand Feichtinger auf 100 Th. Kieselsäure:

	a.	b.	c.	d.	e.
Thonerde	23,8	8,8	8,0	8,1	3,3
Eisenoxyd	19,0	6,9	5,4	10,7	5,6
Kali	2,9	1,2	1,3	1,9	1,4
Natron	4,3	1,7	2,4	4,8	2,0

a Sehr gutes hydraulisches Product. b Schnell anziehender, aber nicht sehr ergiebiger hydraulischer Kalk. c und d von minderer Qualität. e Aus Mergel mit 27 Proc. Rückstand, erreicht erst dann unter Wasser eine bedeutende Festigkeit, wenn er nach dem Anmachen einige Tage an der Luft gestanden hat.

Mergel von Perlmoos bei Kufstein in Tyrol, aus welchem man in der Fabrik von Saulich ein dem englischen Portlandcement an Güte gleiches Product, ebenfalls Portlandcement genannt (nach unserer Classification Romancement, weil aus einem natürlichen Mergel gebrannt) darstellt, enthält nach Feichtinger*):

In Salzsäure löslich:	
Kohlensauren Kalk	70,64
Kohlensaure Magnesia	1,02
Eisenoxyd	2,58
Thonerde	2,86
Gips	0,34
Wasser und Organisches	0,79
	78,23
In Salzsäure Unlösliches:	
Kieselsäure	15,92
Thonerde	3,08
Eisenoxyd	1,40
Kali	0,55
Natron	0,82
	21,77

Der daraus gebrannte Portlandcement enthält:

Kalk	55,78
Magnesia	1,62
Thonerde	8,90
Eisenoxyd	6,05
Kali	0,75
Natron	1,06
Kieselsäure	22,53
Kohlensäure	1,46
Schwefelsäure	1,85
	100,00

*) Dingler's Journ. 174, 433; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865, S. 274.

Die Thonsubstanz enthält auf 100 Th. Kieselsäure

Thonerde	19,34
Eisenoxyd	8,79
Kali	3,45
Natron	5,15
	36,73

In Frankreich verwendet man hauptsächlich die Cemente von Vassy und Pouilly als die besten, aber weniger gut als Portlandcement. Der Kalkstein hält vor (a) und nach dem Brennen (b):

a.		b.	
Kohlensauren Kalk	63,8	Kalk	56,6
Kohlensaure Magnesia	1,5	Eisenoxydul	13,7
Kohlensaures Eisenoxydul	11,6	Magnesia	1,1
Kieselsäure	14,0	Kieselsäure	21,2
Thonerde	5,7	Thonerde	6,9
Wasser und Organisches	3,4	Verlust	0,5
	100,0		

Nach dem Brennen und Pulvern wird der Cement durch ein Sieb mit 18 Löchern pro Centimeter geschlagen und in verpichten, mit Papier ausgeklebten Tonnen versandt. Spec. Gew. nach dem Sieben 0,8, gelagert 0,96. Zu 1 Cubikfuß nimmt man $^1/_2$ Cubikfuß Wasser und auf 3 Th. Cement 2 Th. Sand. Frisch und ohne Sand erhärtet er in weniger als 1 Minute unter Erhitzung bis zu 65°.

Weniger gut sind die Cemente von Pouilly und Molêmes.

Romancement von Haslinger in Moabit bei Berlin wiegt pro Tonne 318 Pfd. netto (kostet $3^1/_4$ Thlr.), 1 Cubikfuß stark zusammengeschüttet 76 Pfd. 1 Cubikfuß giebt mit etwa $^1/_2$ Cubikfuß Wasser weichen Mörtel, auf jeden Cubikfuß Sandzusatz $^1/_3$ Cubikfuß Wasser mehr. 1 Tonne giebt für sich $4^1/_6$ Cubikfuß Mörtel, mit $4^1/_6$, $8^1/_3$ und $12^1/_2$ Cubikfuß Sand versetzt resp. $7^1/_6$, 11, $14^1/_2$ Cubikfuß Mörtel. Rein oder mit 8 Cubikfuß Sand pro Tonne versetzt wird der Mörtel nach 4 Wochen, mit 12 Cubikfuß Sand nach 6 bis 7 Wochen unter Wasser steinhart.

C. Hydraulischer Mörtel aus künstlichen Gemengen von Kalk und Thon (künstliche oder Portlandcemente).

Da die natürlich vorkommenden Mergel nicht immer die geeignete Mischung von Thon und kohlensaurem Kalk besitzen, so ist man mit bestem Erfolge bemüht gewesen, sogenannte künstliche Cemente aus Tho

und Kalk zusammenzusetzen. Nachdem zuerst Briaut und St. Leger durch Brennen von Kreide und Thon einen guten Cement dargestellt, nahm Aspdin in Leeds 1824 ein Patent für die Darstellung eines künstlichen Cements. Derselbe brannte Kalkstein aus der Steinkohlenformation von Yorkshire, pulverisirte denselben und vereinigte ihn innig mit einer gleichen Menge gemahlenem Thon mit der Hand oder mit Maschinen zu einer plastischen Masse, welche getrocknet, gebrannt und feingepulvert wurde. Der Erfinder nannte das Product, im rohen Zustande grünlich grau, im verarbeiteten und erhärteten von hell graublauer Steinfarbe, Portlandcement wegen Uebereinstimmung dieser Farbe mit der des in England als Baustein beliebten Portlandsteines. Doch erst durch die Bemühungen Pasley's (1830 bis 1838) wurde die Fabrikation dieses Cements im Großen in England eingeführt und es existiren daselbst mehrere Fabriken (Robin Aspdin u. Comp., Blashfield, Bazley, White and Sons u. a.). In Deutschland nahm, von Dr. H. Bleibtreu veranlaßt, die Fabrikation des künstlichen Portlandcements in Stettin 1849 ihren Ursprung, nach deren Principien dann eine Menge Fabriken (Quistorp's Fabrik auf Wollin, Bonner Bergwerks- und Hüttenverein, Möncheberger Gewerkschaft bei Cassel, Haßlinger und Züttler in Moabit, Egestorf in Hannover, Lüneburg, Neustadt-Eberswalde rc.) gegründet wurden.

Hinsichtlich der Zusammensetzung solcher künstlichen Gemenge und der Temperatur beim Brennen ist das bei den natürlichen Cementsteinen Bemerkte (S. 655) zu berücksichtigen. Wesentlich ist noch eine sehr innige Vermengung der Ingredienzien und die Anwendung eines lockeren Kalks (Kreide, Kalktuff rc.). Um beim Brennen die Hitze besser leiten zu können, macht man die Brennöfen kleiner, aber höher als beim gewöhnlichen Kalkbrennen. Bei Benutzung eines Ziegelofens formt man wohl, um Anhaltspunkte in Betreff der anzuwendenden Hitze zu erhalten, aus der ungebrannten Cementmasse Steine, legt sie an verschiedene Stellen des im Brande befindlichen Ofens, pulvert die gebrannten Steine und untersucht, welche Sorte am besten im Wasser erhärtet.

Die vaterländischen Producte stehen den echt englischen in keiner Weise an Güte nach; sie gestatten einen billigeren Bezug und die Beschaffung eines frischeren, dem Verderben durch längeren Transport weniger ausgesetzten Fabrikats.

Mit Wasser zu einem Brei angerührt, erstarrt der Portlandcement schon nach einigen Minuten, besitzt nach einigen Tagen schon eine ziemliche Härte, die nach einigen Monaten sehr bedeutend ist. Nach Leube*) erhärtet Portlandcement weniger rasch als Romancement, giebt aber später eine härtere, festere Masse, in der Regel genügt aber die Härte des letzteren zu allen Bauten. Nach Demselben hat Romancement vor dem Portlandcement nachstehende Vorzüge: derselbe verträgt mehr Sandzusatz, ist viel leichter (1 Cubikfuß würtemb. von ersterem 40, von letzterem 65 bis 70 Pfd.), in

*) Polyt. Centralbl. 1866, S. 679.

Folge dessen man auf Bauplätzen, wo man das Material meist abmißt, für denselben Zweck gegen 40 Pfd. Romancement 70 Pfd. Portlandcement verbraucht. Für viele Zwecke wird aber doch dem Portlandcement der Vorzug gegeben.

Die Darstellung des echt englischen Portlandcements*) geschieht nach Pasley's Verfahren auf die Weise, daß man 10 Th. gemahlene trockne Kreide mit $^1/_4$ Th. Wasser zu einem steifen Teig anrührt, diesen zu Ballen formt und mit $13^3/_4$ Th. blauem frischen Thonschlamm aus dem Flusse Medway, nach Feichtinger von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	68,45
Thonerde	11,64
Eisenoxyd	14,80
Kalk	0,75
Kali	1,90
Natron	2,10
	99,60

nachdem derselbe in Ballen von gleicher Größe geformt, in einen Thonkneter bringt, in welchem an einer drehbaren verticalen Achse 8 zweischneidige Messer spiralförmig und rechtwinklig angebracht sind. Jedes dieser Messer trägt zwei vertical aufgesetzte Messer nach oben und zwei nach unten. Die Masse wird durch die schief gestellten beweglichen horizontalen Messer gemengt, nach unten gedrängt und durch eine Oeffnung am Boden ausgepreßt. Aus der Masse geformte Ziegel werden in Quantitäten von 70 bis 90 Tonnen in einem continuirlich gehenden umgekehrt kegelförmigen Ofen sehr stark, fast bis zum Sintern mit eingemengtem Kohlenklein gebrannt, so daß sie beim Befeuchten mit Salzsäure nicht brausen. Dann folgt das Mahlen zu feinem Pulver**). Dieses zeigt, mit Wasser zu einzölligen Kugeln geformt, nach etwa 7 bis 12 Minuten eine gewisse Erhitzung; wird diese zu stark und erregt in der Hand ein unangenehmes Gefühl, so enthält der Cement zu viel Aetzkalk. Wird die Masse gar nicht fühlbar warm, so enthält sie zu wenig Kalk und zu viel Thon.

Der englische Cement in Gestalt eines hellgrauen Pulvers gelatinirt mit Salzsäure stark, besteht (unter dem Mikroskop betrachtet) aus feinen Blättchen (S. 659) und hat 3,05 spec. Gew. Fabrikate mit geringerem specifischen Gewicht und körnigem Pulver geben weniger feste und dichte Producte, weil sich deren kleinste Theilchen weniger dicht auf einander legen. Die beim Brennen angewendete starke, ein Sintern des Thons herbeiführende Hitze trägt auch zur Dichtigkeit des Cements (S. 659) und zum langsameren Erhärten (S. 649) bei. Der Alkaligehalt des Thons kann bei stärkerem Brennen weniger geschmeckt werden, als bei schwachem, weshalb englische Bauleute Cemente von milderem alkalischen Geschmack den stärker alkalisch schmeckenden vorziehen. Weniger dichte Cemente müssen wegen leichterer Anziehung von Wasser und Kohlen-

*) Schafhäutl über Darstellung von Portlandcement in Dingler's Journ. 122, 186. 267; Pettenkofer im Polyt. Centralbl. 1850, S. 442.

**) Ueber Cementmühlen in Karmarsch's Suppl. zu Prechtl's techn. Encyklop. Bd. 4, S. 355, 1865; Polyt. Centralbl. 1866, S. 1446.

säure gut aufbewahrt werden; Portlandcement nimmt, weil der thonige Bestandtheil gefrittet ist, beim Lagern weniger an Gewicht zu. Durch Brennen läßt sich ein verdorbener hydraulischer Kalk nicht wieder herstellen, wenn er nicht bloß Kohlensäure angezogen hat.

Die Zusammensetzung einiger Portlandcemente ist folgende:

	Engl. nach Pettenkofer.	Bonner nach Feichtinger.
Kalk	54,11	57,18
Magnesia	0,75	1,32
Kali	1,10	0,58
Natron	1,66	0,70
Thonerde	7,75	9,20
Eisenoxyd	5,30	5,12
Kieselsäure	22,23	23,36
Kohlensäure	2,15	1,90
Phosphorsäure	0,75	—
Schwefelsäure	1,00	0,64
Sand	2,20	—
Wasser	1	—
	100,00	

		Englischer nach Hopfgärtner.	Feichtinger.	Staubacher (Bayern) n. Schwarzenbach.
In Salzsäure löslich.	Wasser	1,00	0,96	—
	Kalk	54,10	54,40	53,144
	Magnesia	0,75	0,86	1,593
	Manganoxyd	Spr.	—	1,300
	Eisenoxyd	5,30	5,50	4,450
	Thonerde	7,75	7,36	3,500
	Kohlensäure	2,15	2,80	2,100
	Phosphorsäure	0,75	Spr.	—
	Schwefelsäure	1,00	1,12	—
	Kali	1,10	0,86	—
	Natron	1,66	1,76	—
In Salzsäure unlöslich.	Kalk	—	—	5,590
	Eisenoxyd	—	—	3,380
	Thonerde	—	0,37	2,320
	Kieselsäure	22,23	23,72	22,350
	Thon, Sand	2,20	—	—
		100	99,73	99,177

Aeltere Analysen von Thüringischen Cementsorten sind von Wackenroder*) mitgetheilt.

Bei Anwendung des englischen Portlandcements nimmt man denselben ohne Sandzusatz, wo es besonders auf Wasserdichtigkeit ankommt, dagegen zu Wasserbauten, welche große Dauer und Festigkeit erhalten sollen, auf 1 Cement 1 bis 2 Sand, zu Luftmörtel, je nachdem es auf Festigkeit ankommt, im Verhältniß 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3. Bei 1 : 3 und 1 : 4 wird der Mörtel schon sehr mager und bei 1 : 6, 1 : 7 und 1 : 8 empfiehlt er sich nicht mehr für solide Bauten. Bei 6 Th. Sandzusatz darf der Mörtel erst eingebracht werden, wenn er bereits anfängt, etwas anzuziehen. Mit der Zunahme des Sandzusatzes nehmen Festigkeit, Bindekraft und Wasserdichtigkeit ab und das Erhärten findet um so langsamer in Luft und Wasser Statt. 100 Pfd. Cement erfordern $1/2$ Cubikfuß Wasser; 1 Cubikfuß loser Cement giebt mit resp. 1, 2, 3 und 4 Cubikfuß Sand resp. 1,5, 2,33, 3,25 und 4,17 Cubikfuß Mörtel; 1 Tonne zu 391 Pfd. giebt mit $3^1/_2$ bis 21 Cubikfuß Sand resp. 7 bis $24^1/_2$ Cubikfuß Mörtel.

Schafhäutl**) und Garthe***) haben die Festigkeit von Portland- und Romancement in Würfelform auf ihre Zerdrückbarkeit untersucht. Während reiner Portlandcement bei 75 Tonnen à 20 Ctnr. Belastung noch nicht zerdrückt wurde, geschah dieses mit Romancement schon bei 27 Tonnen Belastung. Es wurden zerdrückt:

1 Portlandcement und 2 Sand von 45 Tonnen,
1 „ „ 3 „ „ 25 „
1 Romancement „ 2 „ „ 3 „

Nach Pasley hält guter Portlandcement die Steinflächen in einem Zeitraum von 11 Tagen mit einer 5 Mal größeren Kraft zusammen, als gewöhnlicher Mörtel in 30 Jahren.

Portlandcement von Robin Aspdin u. Co. in London hat dasselbe Gewicht und den Preis, als der gleich zu erwähnende von White and Sons in London.

White's Verfahren*) zu Swanscombe (Kent in England) besteht darin, durch Walzen zerkleinte trockne Kalksteine mit Thon und bis 33 Proc. gesiebtem Kohksklein behuf gleichförmigeren Brennens in einer Knetmaschine zu bearbeiten, das Gemenge zu massiven oder hohlen Ziegeln zu formen, diese mit Kohkspulver bestreut an der Luft oder in geheizten Räumen zu trocknen und in einem continuirlichen Ofen mit parallelen Seiten bei eingemengten Lagen Brennstoff zu brennen. Der obere Theil des Ofens bildet eine große Kammer. In diese werden die geformten Ziegel in sehr heißem Zustande aus einem damit in Verbindung stehenden, durch die abgehende Hitze geheizten Canal auf einer Eisenbahn mittelst Ketten in den oberen Theil des Ofens fortwährend transportirt und dann in dessen Mündung entleert.

Der Portlandcement von White and Sons hat in 1 Tonne verpackt $3^1/_3$, lose 5 Cubikfuß = 375 Pfd. netto (28 Pfd. Tara) bei $5^2/_3$ Thlr. Kostenpreis. 1 Cubikfuß wiegt 101 Pfd., beste Mischung 1 Cement und 3 Sand, bei 4 Sand muß der Cement frisch sein; rein zum Mörtel wird der Cement in 10 Tagen steinfest, mit 1 bis 2 Vol. Sand in 12 Tagen, mit 3 Vol. in 14 Tagen und mit 4 bis 6 Vol. in 3 Wochen.

Nach Varrentrapp und Spence**) entsteht ein guter Cement durch Mischen von 2 Th. Gaskalk mit 1 Th. Rückständen von der Fabrikation der schwefelsauren Thonerde (I. 129), Anmachen mit einer Zinkvitriollösung (1 : 4,5), Formen in Ziegeln, Trocknen und gelindes Brennen. Die freie Kieselsäure in den Rückständen scheint das Schwefelcalcium und den kohlensauren Kalk des Gaskalks zu zerlegen und der Zusatz von Zinkvitriol wirkt der Entstehung von Flechten auf dem Cement entgegen.

Kuhlmann***) fertigt einen Cement aus gleichen Theilen Rückstand vom Auslaugen der Soda und Rückstand vom Rösten der Schwefelkiese an, Scott einen solchen durch Sättigen von hydraulischem Kalk mit schwefliger Säure (Liebig's Jahresber. 1864, S. 772; 1865, S. 799).

In der Quistorp'schen Fabrik auf der Insel

*) Polyt. Centralbl. 1847, S. 238.
**) Dingler's Journ. 122, 186. 267.
***) Ebend. 124, 121.

*) Dingler's Journ. 135, 360.
**) Dingler's Journ. 162, 318.
***) Dingler's Journ. 162, 46.

Wollin wird Portlandcement nach dem Bleibtreu-schen Verfahren nach Grüneberg*) in nachstehender Weise aus Kreide und Thon bereitet:

Man führt die pulverförmige Kreide behuf des Schlämmens einem feststehenden konischen Heerde mit 12 Zoll hohem Rande unter stetem Zufluß von Wasser zu und läßt zur Vermengung beider auf dem Heerd ein Rahmenwerk an einer durch das Heerdcentrum gehenden verticalen Achse pro Minute 60 Mal rotiren. Die Kreidemilch fällt dem Aufschüttepunkt gegenüber durch ein Sieb in ein mehrere hundert Fuß langes, etwa 12 Zoll breites und 8 Zoll tiefes System von Canälen (Schlammlabyrinth), in welchen sich die sandigen und steinigen Theile, dann in Bassins von 50 Fuß Länge, 20 Fuß Breite und 8 Fuß Tiefe, worin sich die Kreidemilch absetzt, was — je nachdem die Luft mehr oder weniger ruhig ist, 10 bis 28 Tage dauernd — vollendet ist, wenn die Kreide eine plastische Beschaffenheit angenommen hat, worauf man das darüber stehende klare Wasser abläßt. In 76 Schlämmbassins von 500000 Cubikfuß Inhalt werden gegen 2000 Schachtruthen à 144 Cubikfuß Kreide aufgeschlämmt. Der Thon aus der Umgegend von Stettin wird in luftigen Schuppen getrocknet, auf Mühlen zu feinem Mehl gemahlen und 2 Vol. Kreidebrei mit 1 Vol. Thonmehl, nach Cubikfußen abgemessen, in einem Thonschneider in eine feste teigige Masse verwandelt. War die Kreide in Folge nicht hinreichend langen Absetzens zu flüssig, so fügt man etwas getrocknete Cementmischung bis zur gehörigen Consistenz hinzu. Das richtige Verhältniß von Kreide und Thon wird für jedes in Angriff genommene Schlämmbassin jedesmal durch einen praktischen Versuch festgestellt, indem man eine Probe brennt, mahlt und auf die Erhärtungsfähigkeit prüft. Der aus dem Thonschneider austretende 8 Zoll breite und 5 Zoll dicke Strang wird auf Brettchen aufgefangen, mit einem Draht in Ziegel geschnitten und auf Wagen mit einem Gerüst aus mehreren Etagen nach den Trockenanstalten geschafft, wo sie zunächst auf in Stellagen befindliche trockne Backsteine gelegt werden, die der Masse bald einen großen Theil Wasser entziehen, dann auf die hohe Kante kommen, wo sie je nach der Witterung 3 bis 28 Tage trocknen. Die fast 10 Morgen Landes bedeckenden Trockenschuppen liegen mit der Längsseite nach der Windrichtung zu und werden durch bewegliche Jalousien vor dem Wetter geschützt.

Die trocknen Ziegel werden auf einer Eisenbahn dem unten cylindrischen und oben conischen Brennofen zugefahren, dessen unterer Quader 10 Fuß Durchmesser bei 50 Fuß ganzer Ofenhöhe hat. An der Ofenmündung befindet sich ein Schieber und es sind 3 seitliche Beschickungs- resp. Entleerungsöffnungen und am Fuße eine Anzahl Zugöffnungen vorhanden. Man giebt zunächst in den Ofen eine Schicht dürres Holz und Reisig, darauf eine Schicht Kohks, dann eine Lage Cementziegel und hierauf bis zum Beginn des conischen Theils abwechselnd Lagen von letzteren beiden. Die letzte Schicht bilden Kohks und darauf eine Reiserdecke. Nachdem die Beschickungsöffnungen geschlossen, zündet man erst die obere Reiserdecke, dann die Reiserschicht auf der Sohle an und läßt den Ofen gleichmäßig durchbrennen, indem man mit dem Register den Gang regulirt. Nach etwa dreitägigem Brande läßt man den Ofen in 8 Tagen allmälig abkühlen, bricht ihn auf und schafft die gesinterte zerbröckelte Cementmasse durch die Beschickungsöffnungen nach den Mühlen, wo sie zunächst mit Hämmern zerschlagen, dann in einem gußeisernen Brechkasten mit roststörmig durchbrochenem Boden mittelst einer Walze zerbrochen werden, auf deren Umfange sich eine in Form eines Schraubenganges gewundene starke scharfkantige Rippe herumzieht. Die durch den Rost fallenden Stückchen werden zwischen Mühlsteinen aus durch Cement zusammengekitteten Feuersteinen zu feinem Pulver gemahlen, welches von der Mühle durch Schläuche gleich in die stets in rüttelnder Bewegung erhaltenen Packfässer gelangt. Diese sind mit Papier ausgelegt und fassen bei verhältnißmäßig geringer Größe 400 Pfd. Täglich werden 80 Tonnen Cement à 4 Ctnr. von 200 Arbeitern fabricirt. Beim Anrühren mit Wasser und 2 Th. Sand muß guter Cement etwa nach 3 Stunden erhärten, ohne sich stark zu erwärmen, weil sonst zu viel Aetzkalk vorhanden sein würde. Ein zu schnelles Erhärten erschwert die Anwendung; durch einen geringen Zusatz von Soda vor dem Brennen läßt sich das Erhärten beschleunigen.

Wie bereits bemerkt, hat das eben beschriebene Fabrikationsverfahren vielen anderen zum Muster gedient.

Hydraulischer Kalk von Haslinger in Moabit bei Berlin wiegt pro Tonne = 4 Scheffel = 6,5 Cubikfuß lose Masse = 365 Pfd. netto, zu $2^2/_3$ Thlr. 1 Ctnr. braucht $32^1/_2$ Pfd., 1 Cubikfuß $^7/_{11}$ Cubikfuß Wasser, um Mörtel zu bilden, bei Sandzusatz pr. Cubikfuß Sand $^3/_{11}$ Cubikfuß Wasser mehr. 1 Tonne ohne Sand giebt 7 Cubikfuß, 1 Tonne mit 7 und 14 Cubikfuß Sand resp. 12 und 18 Cubikfuß Mörtel. Beste Mischung 1 Th. hydraulischer Kalk mit 3 Th. Sand.

Borussiacement von Haslinger wiegt 1 Tonne 337 Pfd. netto = 4 Scheffel = 7,5 Cubikfuß lose Masse (kostet $3^2/_3$ Thlr.). 1 Cubikfuß wiegt festgestampft 55, lose gefüllt $37^1/_2$ Pfd. 1 Ctnr. rein braucht 77 Pfd. und 1 Cubikfuß $^7/_{11}$ Cubikfuß Wasser, um Mörtel zu geben; bei Sandzusatz pr. Cubikfuß Sand $^3/_{11}$ Cubikfuß Wasser mehr. 1 Cubikfuß lose Masse giebt mit 1, 2 und 3 Cubikfuß Sand resp. 1,54, 2,39 und 3,19 Cubikfuß Mörtel. Beste Mischung 2 Sand und 1 Cement, oder 1 Th. frischer Cement und 3 Th. Sand.

Nach Winkler*) braucht man zum Trockenbrennen und Mahlen von 1 Tonne Portlandcement etwa 1 Tonne Steinkohlen und kann eine 12-pferdige Dampfmaschine täglich etwa 50 Tonnen mahlen. Bei billigem Rohmaterial und gutem Betriebe kommt 1 Tonne = $3^3/_4$ Zollctnr. netto kaum auf 2 Thlr., der Verkaufspreis beträgt in Berlin $3^1/_2$ bis 4 Thlr. und mehr.

Anwendung des hydraulischen Kalks. Derselbe dient unter Anderem:

*) Dingler's Journ. 177, 78; Polyt. Centralbl. 1865, S. 1018; 1866, S. 395.

*) Chem. Centralbl. 1858, Nr. 31.

a) Zur Bereitung von Mörtel, und zwar entweder unvermischt für sich oder im Gemenge mit Sand. Reiner Mörtel, nur in einzelnen Fällen angewendet, z. B. zum Bewältigen von Quellen und Wasserzuflüssen, zu feinen Gußsteinarbeiten ꝛc., erhärtet unter Wasser, ohne rissig zu werden, erhält aber an der Luft Risse beim Austrocknen, was man durch Sandzusatz vermeidet. Aber auch für Mörtel unter Wasser giebt man der Kostenersparung wegen einen Sandzusatz (1 bis 3 Th.), dessen Menge sich nach der Natur des hydraulischen Kalks und dem Zwecke seiner Verwendung richtet. Wie bereits bemerkt (S. 669), nimmt mit steigendem Sandzusatz Erhärtungsvermögen, Festigkeit und Wasserdichtigkeit ab. Es pflegt von den Fabrikanten unter dem Deckel oder am Boden der Cementtonnen bemerkt zu sein, wie viel Sand man mit dem Cement trocken zu mischen und wie viel Wasser man dann zuzusetzen hat*). Ist der am besten scharfeckige reine Sand vollkommen trocken, so kann man ihn mit dem Kalk mengen und dann erst Wasser hinzufügen; ist er feucht, so rührt man zunächst Cement und Wasser im erforderlichen Verhältniß zusammen und arbeitet dann erst das ebenfalls abgemessene Sandquantum ein. Es empfiehlt sich stets ein nur mäßiger Zusatz von reinem, nicht trübem Wasser, wo dann der Mörtel, wenn er auch etwas mager und kurz erscheint, durch fleißiges Durcharbeiten und Stampfen bald geschmeidig, bindend und erhärtungsfähiger wird. Da es zur Herstellung zuverlässiger Arbeit unstatthaft ist, einen bereits erstarrten Cementmörtel nochmals mit Wasser aufzuarbeiten, so darf man schnell erhärtenden Mörtel nur in kleinen Mengen auf einmal mit Wasser anrühren; bei langsamerem Erhärten kann man eine größere Menge davon auf einmal zurecht machen. Da ein Druck die bindende und erhärtende Eigenschaft befördert, wie dies bei Mauerungen durch das Gewicht der Steinmassen geschieht, so wird derselbe um so wirksamer, wenn das Erhärten nicht zu rasch stattfindet, weil dann das Festwerden durch das Setzen des Mauerwerks namentlich unter Wasser nicht gestört wird. Bei der Verwendung des Mörtels ist ganz wesentlich, daß die Steinflächen rein und stark mit Wasser befeuchtet, Ziegelsteine durch Einlegen in Wasser ganz durchnäßt sind, weil sonst eine trockne Steinfläche dem Mörtel sofort Feuchtigkeit entzieht und in Folge dessen keine gehörige Adhäsion stattfindet. Bei Frostkälte darf der Mörtel nicht verwendet werden, weil, wenn die Oberfläche bereits wasserdicht geworden, sich im Innern noch Wasser befindet, welches beim Gefrieren die Hülle zersprengt. Hydraulischer Kalk, welcher im Wasser auseinanderfällt, kann häufig noch als ein ausgezeichneter Luftmörtel verwendet werden, bei welchem weniger das schnelle Anziehen, als das starke Erhärten Hauptsache ist. Bei Anwendung des hydraulischen Mörtels an der Luft, namentlich bei trocknem Wetter, scharfer Frühlingsluft ꝛc. müssen die Cementarbeiten mehrere Wochen lang durch Begießen mit Wasser oder Auflegen nasser Tücher feucht erhalten werden. Wegen der Eigenschaft, weit weniger Feuchtigkeit anzusaugen und durchzulassen, hat hydraulischer Mörtel vor dem porösen Luftmörtel Vorzüge.

Zum Verputzen von Mauern macht man Cement und Sand mit Wasser zu einem etwas dünneren Brei an, bewirft mit diesem die befeuchtete Mauer dünn und bringt darauf den Putzmörtel.

Während manche hydraulische Mörtel im süßen Wasser sehr fest werden, ist dieses im Meerwasser entweder gar nicht der Fall, oder die Festigkeit vermindert sich im Laufe der Zeit wieder, indem, wie aus den Versuchen von Vicat**), Malaguti und Durocher**), Rivot und Chatoney (l. c.) und Feichtinger (l. c.) hervorgeht, entweder die Chloralkalien des Meerwassers dem Erhärten hinderlich sind, oder durch Magnesiasalze, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff ꝛc. die Meeresbauten beschädigt werden, indem z. B. schwefelsaure Magnesia den freien Kalk im Mörtel, der sich mit Kieselsäure verbinden soll, in Gips verwandelt. Am besten hat sich echter Puzzolanemörtel bewährt, sowie nach Casans***) eine Composition aus zu Staubkalk gelöschtem gesiebten Kalk und Fischthran, beide zu einem steifen, dem Glaserkitt ähnlichen Ganzen vermischt.

Von der Prüfung hydraulischer Kalke war S. 612 die Rede. Nach Pettenkofer†) und Knauß kann man von zwei hydraulischen Kalken, welche im luftfreien Zustande gleiches oder nahezu gleiches specifisches Gewicht haben, dem Gewichte nach sehr verschiedene Mengen zur Ausfüllung desselben Raums gebrauchen; derjenige, von welchem das größere Gewichtsquantum nöthig ist, ist der bessere.

Kreuzburg††) hat Vorschriften zur Bereitung farbiger Cemente gegeben.

b) Zur Bereitung von Beton†††) (Grob- oder Grundmörtel), ein Gemenge von hydraulischem Mörtel und zerschlagenen Steinen, welches an feuchten Stellen und unter Wasser zu einem Conglomerat erhärtet und zur Anwendung kommt, wo gewöhnliches Mauerwerk nicht brauchbar ist. Die Steine, bis zu etwa 4 bis 6 Centimeter Dicke zerschlagen, müssen hart, zähe, scharfkantig, staubfrei und in Wasser getaucht sein. Gewöhnlich besteht der Beton aus 1 Th. hydraulischem Cement und 2 Th. zerschlagenen Kalk-, Feld- oder Mauersteinen. Zum Rheinbrückenbau bei Kehl setzte man den Beton zusammen aus 0,265 Vol. Sontheimer Cement, 0,390 Vol. Rheinsand und 0,745 Vol. Rheinschotter; Brücke zu Siegburg: 45 Cubikfuß Traß, 27 Cubikfuß grober Siegsand, 18 Cubikfuß Kalkteig, zusammen 72 Cubikfuß Mörtel mit 108 Cubikfuß Steinstücken; Londoner Beton: 3 Th. hydraulischer Kalk, 3 Th. Ziegelmehl, 3 Th. mittelfeiner Sand, 2 Th. grober Sand und 4 Th. Steinbrocken. Beton zum Touloner

*) Preisangaben, Bezugsquellen ꝛc. von Cementen in Manger's Hülfsbuch zur Anfertigung von Bauanschlägen, Berlin 1853.

*) Polyt. Centralbl. 1854, S. 382; 1855, S. 125.
**) Polyt. Centralbl. 1854, S. 1245.
***) Dingler's Journ. 172, 57.
†) Dingler's Journ. 113, 466.
††) Dingler's Journ. 163, S. 356.
†††) Polyt. Centralbl. 1856, S. 251; 1857, S. 764; Heusinger v. Waldegg, Die Kalk-, Ziegel- und Röhrenbrennerei. 1861, S. 95.

Hafenbau: 3 Kalk, 4 Puzzolane, 1 Hammerschlag, 2 Sand und 4 Steingerölle. Unter dem Namen Concrete (künstlicher Stein) für Mauergrundlagen verwendet man in England Gemenge von thonhaltigem Kalk mit 2 bis 3 Vol. gröberem und feinerem Sand, z. B. 1 Cubikfuß frisch gebrannten Kalk, $3\frac{1}{2}$ Cubikfuß Sand und $1\frac{1}{2}$ Cubikfuß Wasser. Auf 4 bis 6 Fuß dicken Schichten solcher Cemente sind in London an sumpfigen Stellen große Bauwerke aufgeführt. Der Mörtel erhärtet nach wenigen Stunden hinlänglich, erreicht aber nicht die Festigkeit des mit Sand gemengten eigentlichen Cementes.

Portlandcement eignet sich besonders

c) zur Darstellung künstlicher Bausteine, wasserdichter Behälter, Haustreppen, Flurbelege, Ornamente, Rinnen, Krystallisirgefäße. Ein Mörtel zur Anfertigung wasserdichter Behälter, Rinnen ꝛc. besteht zweckmäßig aus 2 Vol. Cementpulver, $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser und 1 Vol. trocknem Sand.

Quantitative Bestimmung der Kalkerde.

Das gebräuchlichste Verfahren besteht darin, die ammoniakalisch gemachte Lösung so lange mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zu versetzen, als noch eine Fällung von oxalsaurem Kalk stattfindet, welcher bei etwas erwärmter Lösung erst nach einigen Stunden abfiltrirt wird, nachdem er sich vollständig abgesetzt hat. Das Kalksalz wird entweder nach dem Bd. I. S. 503 angegebenen Verfahren in kohlensauren Kalk übergeführt und als solcher gewogen, oder am zweckmäßigsten im getrockneten Zustande erst schwach, dann bis zum anfangenden Weißglühen in einem mittelst eines kleinen Gebläses erhitzten Platintiegel während etwa 10 Minuten in Aetzkalk umgewandelt. Nachdem der gut bedeckte Tiegel über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure erkaltet, wägt man nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Die Masse darf beim nochmaligen Glühen keine Gewichtsdifferenz ergeben und beim Behandeln mit Salzsäure nicht brausen.

Behuf Trennung von den übrigen Elementen fällt man die betreffenden Metalle nach bekannten Methoden, resp. aus saurer und ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium aus und behält dann in den meisten Fällen die alkalischen Erden und Alkalien in Lösung. Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia trennt man alsdann auf die Bd. I. S. 722 und die Alkalien auf die Bd. III. S. 578 angegebene Weise.

In Kalksteinen oder Mergeln, welche Thon, Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia und Alkalien enthalten, bestimmt man die Kohlensäure nach einer der Bd. III. S. 522 angegebenen Methoden, oder nach Schulze's gasvolumetrischem Verfahren*), zieht durch verdünnte Salzsäure das Lösliche aus und behandelt den thonigen Rückstand nach dem Bd. I. S. 501 mitgetheilten Verfahren**).

In der salzsauren Lösung ermittelt man, nachdem etwa aufgelöste Kieselsäure durch Verdampfen zur Trockne abgeschieden, die in Lösung gegangenen obigen Bestandtheile ebenso, wie für die Bd. I. S. 501 angegebenen unlöslichen, aber durch Aufschließen löslich gemachten vorgeschrieben. Nur ist das Verfahren etwa zu modificiren je nach dem relativen Verhältniß von Kalk- und Talkerde. Ist erstere, wie in den meisten Fällen vorwaltend, so kann die Trennung beider durch oxalsaures Ammoniak vorgenommen werden, ist dagegen letztere im Ueberschuß vorhanden (z. B. in Soolenmutterlaugen), so wird oxalsaurer Kalk, in neutralen Magnesiasalzen etwas löslich, nicht vollständig gefällt. In diesem Falle fügt man Schwefelsäure und das $1\frac{1}{2}$fache Volum Alkohol von 0,83 spec. Gew. hinzu, filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem Kalk nach 8 Stunden ab, wäscht ihn mit wasserhaltigem Alkohol (1 Vol. Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol) aus, verbrennt nach dem Trocknen das Filter für sich, befeuchtet die Asche mit etwas Schwefelsäure, verflüchtigt dieselbe, giebt den Niederschlag hinzu und glüht. Da sich mit dem schwefelsauren Kalk etwas schwefelsaure Magnesia niederschlagen kann, so löst man beide in Wasser und fällt die Kalkerde in gewöhnlicher Weise durch oxalsaures Ammoniak. Dieses Verfahren erlaubt nach Chizynski auch die Bestimmung der Phosphorsäure. Die Magnesia wird dann wie gewöhnlich durch phosphorsaures Natron-Ammoniak aus der von Kalk befreiten Lösung gefällt. Die Magnesia kann auch, wie später angegeben wird, als arsensaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen werden, darf dann aber nicht geglüht werden.

Zur Trennung von schwefelsaurer Baryt-, Strontian- und Kalkerde läßt man das sehr feine Pulver mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man etwas freies Ammoniak setzt, etwa 6 Stunden unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die schwefelsaure Baryterde unverändert bleibt, Kalk- und Strontianerdesulfate aber in kohlensaure Salze übergehen. Man filtrirt, wäscht anfangs mit kaltem, etwas kohlensaures Ammoniak enthaltendem Wasser, dann mit reinem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt, trennt die kohlensaure Strontian- und Kalkerde durch verdünnte Salpetersäure von dem schwefelsauren Baryt und scheidet die salpetersauren Salze wie Bd. I. S. 722 angegeben.

Die Analyse des phosphorsauren Kalks ist bereits Bd. II. S. 93 erörtert. Zalesky hat neuerdings ein Verfahren angegeben, den Fluorgehalt darin zu bestimmen (Fresenius' Zeitschr. 5, 205).

*) Fresenius' Zeitschr. Bd. 2, S. 291.

**) J. Löwe hat neuerdings die Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus einer alkalischen Lösung gefällten Thonerdehydrats näher kennen gelehrt in Fresenius' Zeitschr. Bd. 4, S. 350.

B. Kerl.

Käse.

Käse. — Material für die Käsebereitung. Mit Käse bezeichnet man das aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der fetten oder abgerahmten Milch durch einen eigenthümlichen Gährungs- oder Fäulnißproceß erzeugte Nahrungsmittel.

Die Darstellung des Käses geschieht stets aus der Milch.

Zusammensetzung der Milch. Die Milch besteht aus Fettkügelchen, die in einer Flüssigkeit, welche Caseïn, Albumin, Milchzucker und unorganische Salze in Lösung hat, schwimmen. Bei einer 12° C. nicht übersteigenden Temperatur trennt sich die Milch in zwei Theile: die Sahne, vorherrschend aus Fetttheilchen gebildet, schwimmt auf einer opalisirenden Flüssigkeit, dem Serum, bestehend aus der Lösung der oben genannten Stoffe und einigen noch suspendirten Fettkügelchen. Die Milch ist in diesem, ihrem ursprünglichen Zustande nur kurze Zeit zu conserviren; unter dem Einflusse der Luft bilden sich im Serum bald weiße Flocken, die auf den Boden des Gefäßes fallen, sich vermehren und die ganze Flüssigkeit gerinnen machen. Es ist dieser Proceß die Folge der Ausscheidung der Proteïnsubstanz der Milch, des Caseïns, des Materials zur Käsebereitung.

Das Caseïn findet sich nämlich in der Milch an Natron gebunden als Natron-Caseat in Lösung. Durch den Einfluß der in der Luft enthaltenen mikroskopischen Keime von Mucedineen und Vibrionen, die in der Milch ein günstiges Medium zu ihrer Entwicklung finden, wird der Milchzucker in Milchsäure übergeführt, die gebildete Milchsäure neutralisirt einestheils das Natron des Natron-Caseats, verbindet sich aber anderentheils mit dem Caseïn und fällt dieses als unlösliches Milchsäure-Caseïn aus seiner Lösung. Dieselbe Wirkung wie die in der Milch selbst sich bildende Milchsäure haben auch alle anderen Säuren, auf Zusatz derselben zur Milch scheiden sich sofort die Caseïn-Verbindungen der betreffenden Säuren in Form weißer Flocken ab. Mit den Säureverbindungen des Caseïns wird der größte Theil der in der Milch noch suspendirten Fettkügelchen und ein Theil der Salze, namentlich die phosphorsauren Erden, niedergerissen.

Darstellung und Eigenschaften des Caseïns. Um reines Caseïn darzustellen, versetzt man die Milch mit Salzsäure, löst das aus der Milch erhaltene Coagulum in Sodalösung, trennt von dem als Rahm sich abscheidenden Fett durch Filtriren, fällt von Neuem mit Salzsäure aus, wäscht mit Wasser, befeuchtet mit Weingeist und entfernt die letzten Spuren von Fett durch Auswaschen mit Aether. Das nach dieser Methode dargestellte Caseïn enthält jedoch noch immer Spuren von Mineralbestandtheilen.

Geschieht die Fällung des Caseïns nicht aus einer concentrirten, sondern aus einer wenigstens vierfach verdünnten Milch, so ist die Reindarstellung desselben nach Millon und Commaille bedeutend leichter, die Beimengung fremder Bestandtheile verschwindend klein.

Das reine Caseïn bildet in feuchtem Zustande voluminöse weiße Flocken, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammenschrumpfen. Es löst sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten, als auch in sehr verdünnten Säuren, ebenso wie in den Lösungen von Salpeter, Salmiak und phosphorsauren Salzen. Durch concentrirtere Säuren wird es aus seiner Lösung ausgefällt. Die Caseïnlösungen gerinnen nicht beim Erhitzen, wie die Lösungen des Albumins, beim Verdampfen von Caseïnlösungen überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer durchsichtigen zähen Haut, bestehend aus durch den Sauerstoff der Luft verändertem Caseïn; in einer Kohlensäure-Atmosphäre bildet sich diese Haut nicht.

Das Caseïn verbindet sich mit einem Aequivalent Säure zu in Wasser unlöslichen, meist flockig weißen Verbindungen.

Alkalische Erden lösen sich in einer Caseïnlösung und bilden im Ueberschuß zugesetzt unlösliche Verbindungen; nach dem Vermischen mit Chlorcalcium, Gips, Bittersalz rc. entsteht in einer Caseïnlösung beim Erhitzen ein Niederschlag. Die Salze der schweren Metalle fällen die Caseïnlösung. Die Zusammensetzung des Caseïns ist:

Kohlenstoff	53,5	bis	54,0
Wasserstoff	7,1	„	7,2
Stickstoff	15,7	„	15,8
Sauerstoff	22,7	„	22,0
Schwefel	1,0	„	1,0
	100,0		100,0

Millon und Commaille geben dem Caseïn die Formel $C_{108}\,H_{97}\,N_{14}\,O_{29}$.

Nach Schwarzenbach ist das Mischungsgewicht des Caseïns die Hälfte von dem des Albumins.

Pflanzencaseïn. In den Leguminosen, hauptsächlich in den Erbsen, Bohnen, Linsen, findet sich eine dem Caseïn in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr nahe stehende Substanz, das Pflanzencaseïn oder Legumin, dasselbe löst sich, an Alkalien gebunden, in Wasser, und wird durch Säuren aus dieser Lösung abgeschieden, es gleicht dem Caseïn in so hohem Grade, daß man in China aus demselben einen Käse darstellt.

Die Milch der verschiedenen Säugethiere enthält das Caseïn in sehr wechselnder Menge.

100 Th. Milch enthalten Caseïn und Fett:

	Caseïn.	Fett.
Kuhmilch	3,8	3,2 bis 4,5
Ziegenmilch	6,0	4,2
Schafmilch	4,5	7,6 „ 10,4
Eselsmilch	1,8	1,0
Frauenmilch	5,5	2,5 „ 4,0
Stutenmilch	3,3	2,4

Prüfung der Milch auf Caseïn und Fettgehalt. Um das Caseïn in der Milch zu bestimmen, werden nach Hoppe-Seyler 20 C.-C. Milch mit Wasser auf 400 C.-C. verdünnt, zur Mischung wird sehr verdünnte Essigsäure bis zur Entstehung eines flocki-

gen Niederschlages getropft, dann $1/4$ bis $1/2$ Stunde lang Kohlensäure in die Mischung geleitet und sie 24 Stunden lang hingestellt. Der danach entstandene flockig weiße Niederschlag, der sämmtliches Caseïn und Fett der Milch enthält, wird auf einem getrockneten, gewogenen Filter gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen, bei 110° C. getrocknet und als Caseïn und Fett berechnet; die Menge des Caseïns allein findet man, wenn man von dem Gesammtgewicht die Menge des durch eine besondere Bestimmung ermittelten Fettes abzieht.

Die Fettbestimmung in der Milch geschieht folgendermaßen:

20 C.-C. Milch werden mit gleichviel Natronlauge und 60 Grm. Aether in einem gut zu verschließenden Glase geschüttelt. Die Natronlauge löst die stickstoffhaltigen Hüllen der Fettkügelchen und das Fett wird vom Aether aufgenommen. Nach einer halben Stunde wird die aufschwimmende Aetherschicht abgegossen oder abgehoben, der Rückstand von Neuem noch mehrere Male mit Aether ausgezogen, und schließlich der Gesammtätherauszug in einem gewogenen Kölbchen oder Becherglase verdunstet, das zurückbleibende Fett bei 110° C. getrocknet und gewogen.

Oder: 20 C.-C. Milch werden in einer Porzellanschale mit etwa 9 Grm. Schwerspath- oder Gipspulver im Wasserbade zur Trockne verdunstet, darauf der gebliebene Rückstand sorgfältig zerrieben, das Pulver in einem gut verschließbaren Glase wiederholt bis zur Erschöpfung mit Aether geschüttelt, der Aether wie oben verdunstet und der Rückstand als Fett in Rechnung gezogen.

Caseïn zur Käsefabrikation. Zur Käsefabrikation gewinnt man das Caseïn der Milch in den seltensten Fällen durch freiwilliges Gerinnen oder Abscheidung vermittelst Säuren; man hat in der Schleimhaut des Kälbermagens, dem Lab, ein Mittel in der Hand, in kurzer Zeit beliebige Mengen von Milch zum Gerinnen zu bringen. Ueber die Zusammensetzung und Wirkungsart des Lab ist noch sehr wenig bekannt. Nach Untersuchungen von Deschamps enthielt die Schleimhaut des Kälbermagens:

Salzsäure in großer Menge,
Buttersäure, Capröin — Caprin — Milchsäure —
Salmiak, Kochsalz, Magnesia (nicht als Phosphat),
Natron, Spuren von schwefelsauren Salzen,
Phosphorsauren Kalk und
Chymosin, einen eiweißähnlichen Stoff.

Das Chymosin wird aus dem wäßrigen Extract des Kälbermagens durch Ammoniak ausgefällt, gleicht dem Emulsin der Eiweißsubstanz der süßen Mandeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in sehr verdünnten Säuren. Es ist der allein wirksame Bestandtheil des Lab, seine Lösung macht die Milch gerinnen, wenn auch nicht so schnell als das Lab selbst. Das Chymosin wirkt nicht durch die Säure, welche dasselbe in Lösung hält, da es seine Wirkung, wenn auch schwächer, nach der Neutralisation äußert. Ein Erhitzen auf 60° C. beraubt die Chymosinlösungen vollständig ihrer Wirkung auf das Caseïn. Man glaubte früher die Wirkung des Lab, ähnlich der eines Ferments, auf eine Umwandlung des Milchzuckers zu Milchsäure, durch welche das Caseïn abgeschieden würde, zurückführen zu können, hat aber diese Ansicht wieder verlassen müssen, seit feststeht, daß die Abscheidung des Caseïns durch Lab auch in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten gelingt.

Außer dem Lab besitzen viele Pflanzen die Eigenschaft, die Milch zum Gerinnen zu bringen, namentlich diejenigen, welche in ihrem Saft organische Säuren in größerer Menge enthalten; eine Verwendung zur Käsebereitung haben sie jedoch wohl kaum gefunden.

Bildungs- und Zersetzungsweise von fetten und mageren Käsen. Wir haben oben gesehen, daß bei einer unter 12° C. liegenden Temperatur die Milch sich in Rahm und Serum scheidet; nicht so in höherer Temperatur oder bei Anwendung von Lab; die Ausscheidung des Caseïns und der Säuerungsproceß der Milch geht dann so rapide vor sich, daß die Fettkügelchen keine Zeit finden können, sich als Rahm abzusetzen, sondern durch das Caseïn in den Niederschlag gerissen werden.

Auf diese Facta stützt sich die Theorie der Käsefabrikation; läßt man die Milch vor dem Absetzen des Rahmes coaguliren, so erhält man das Material zu fetten Käsen, nimmt man die Abscheidung des Caseïns nach dem Absetzen des Rahmes vor, so wird das Material zu mageren Käsen gewonnen. Zur Darstellung von halbfetten Käsen vereinigt man in der Regel die abgerahmte Abendmilch mit der unabgerahmten Morgenmilch, zur Gewinnung von überfetten Käsen fügt man zur unabgerahmten Morgenmilch den von der Abendmilch entnommenen Rahm.

Beim Liegen an der Luft geht das Caseïn in Fäulniß über, der Käse reift und wird speckig; es ist dieses Reif- oder Speckigwerden die Folge einer durch niedere Temperatur und Luftwechsel aufgehaltenen und regulirten Fäulniß. Der im frischen Zustande weiße und kreideähnliche Käse, Quark genannt, wird beim Liegen gelb und durchscheinend, er zeitigt, und nimmt allmälig den eigenthümlichen Käsegeruch an. Mit der Zeit wird er immer weicher, verliert allen Zusammenhang und zerfließt zu einer schmierigen Masse. Diese Veränderungen beginnen an der Oberfläche und pflanzen sich gleichmäßig von außen nach innen fort. Ausgezeichnet ist dieses Fortschreiten an harten mageren Käsesorten zu beobachten; zerschneidet man einen solchen, nicht zu alten Käse, so bemerkt man einen gelben speckigen Ring, der einen scharf begrenzten weißen Ring von unverändertem Caseïn einschließt. Das dem Käse zugefügte Kochsalz übt durch seine conservirenden Eigenschaften einen bedeutenden Einfluß auf die Zeit des Reifens aus, ein stark gesalzener Käse braucht zum Reifen eine ungleich längere Zeit, als wenig oder gar nicht gesalzener; es erscheint deshalb räthlich, dem Käse, der schnell reifen und nicht sehr lange haltbar sein soll, das Kochsalz nicht gleich zuzusetzen, sondern erst, wenn die Fäulniß einen gewissen Grad erreicht hat.

Das Weich- und Speckigwerden des Käses ist die Folge von Ammoniakbildung, die bei der freiwilligen Zersetzung des Caseïns in reichlicher Menge vor sich geht. Das Ammoniak verbindet sich mit dem unverändert gebliebenen Caseïn zu Ammoniak-Caseat, einer dem Natron-Caseat der Milch analog constituirten, in Wasser

löslichen Verbindung. Durch Zusatz von Säuren läßt sich aus dem Ammoniak-Caseat der alten Käse vollkommen unverändertes Caseïn wieder ausfällen. Die Entstehung des Ammoniak-Caseats ist die Veranlassung, daß sich reifer Käse fast vollständig in Wasser löst, während frisch abgeschiedener Quark darin vollkommen unlöslich ist. Diese lösende und schnell reifende Eigenschaft des Ammoniaks ist von Trommer, wie wir später sehen werden, zur Darstellung einer eigenthümlichen Käseart benutzt.

Bei den mageren Käsen hat man nur mit den Zersetzungsproducten des Caseïns zu thun, während bei den fetten Käsen zu gleicher Zeit die Veränderungen des Butterfetts in Betracht kommen.

Durch das Ammoniak werden in den fetten Käsen die vorhandenen Butterfette verseift und theils in freie Fettsäuren und deren Ammoniaksalze:

Buttersäure,	Caprinsäure,
Valeriansäure,	Palmitinsäure,
Capronsäure,	Stearinsäure,
Caprylsäure,	Oleïnsäure,

theils in die Amide derselben und der entsprechenden Alkohole, Butylamin, Amylamin ꝛc. übergeführt. Diese Amide verbinden sich mit dem Caseïn zu Butylamin-Caseat, Amylamin-Caseat ꝛc., dem Ammoniak-Caseat sehr ähnlichen Verbindungen; übrigens mögen sie durch ihren eigenthümlichen, im concentrirten Zustande allerdings keineswegs angenehmen Geruch und Geschmack nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit der Käse sein. Alter Limburger-Käse enthält z. B. Valeriansäure und Amylamin in solchen Mengen, daß man diese Substanzen als durchaus wesentlich für den pikanten Geschmack halten muß.

Durch Zusatz von geringen Mengen von Butylamin, Amylamin und flüchtigen fetten Säuren gelingt es vielleicht, den pikanten Geruch und Geschmack, der einzelnen Käsesorten eigen ist, nachzuahmen.

Ob beim Reifen der Käse, besonders der fettreichen, eine Zersetzung des zugesetzten Kochsalzes in der Weise stattfindet, daß dessen Chlor als Salzsäure mit dem Ammoniak, Amylamin ꝛc. zusammentritt und Salmiak, salzsaures Amylamin ꝛc. bildet, das Natron aber sich theils an Buttersäure, Valeriansäure ꝛc. gebunden, theils in Vereinigung mit Caseïn, als Natron-Caseat findet, wie behauptet wird, bedarf wohl noch weiterer Bestätigung.

Unter den Bestandtheilen des reifen Käses fehlt niemals das gewöhnliche Fäulnißproduct des Caseïns, das Leucin $C_{12} H_{13} N O_4$. Dasselbe bildet in reinem Zustande weiße, weich anzufühlende Krystallblättchen, die sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist lösen. Zu zwei Bestandtheilen des reifen Käses steht es in sehr naher Beziehung, zur Valeriansäure und zum Amylamin. Valeraldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure gekocht liefert Leucin. Auf 200° C. erhitzt, zerfällt das Leucin gerade auf in Kohlensäure und Amylamin.

Sehr alter Käse von äußerst scharfem Geschmack wurde von Brassier untersucht und enthielt:

1) Ammoniaksalz,
2) Phosphate,
3) Leucin,
4) eine gummiartige Masse, von dem Geschmack des Fleischsaftes,
5) Margarinsäure, Oelsäure ꝛc., die fetten Säuren der Butter.
6) Eine ölige Substanz, gelblich, geruchlos, sehr flüssig, schwerer als Wasser, so scharf, daß sie auf der Zunge Blasen zieht. Das Oel hat eine saure Reaction und ist nach Brassier ohne Zweifel derjenige Stoff, welchem der Käse seinen pikanten Geschmack verdankt, die eigenthümliche Würze der Arten von alten Käsen, die man nur zu kosten braucht, um sofort Blasen auf der Zunge zu haben.

Außer dem Caseïn und den Fetten üben die in den meisten Fällen niemals ganz zu entfernenden Bestandtheile der Molken ihren Einfluß auf die Beschaffenheit und die Veränderungen der Käse. Vorzüglich ist dieses der Fall bei den blasigen Käsearten. Die Milchsäure der Molken führt den noch vorhandenen Milchzucker in gährungsfähige Galactose über, es tritt eine schwache weingeistige Gährung ein, die in Folge derselben sich entwickelnde Kohlensäure lockert bei ihrem Entweichen den Käse auf und bewirkt das Blasigwerden. In noch höherem Grade tritt die blasige Beschaffenheit auf Zusatz von Milch- oder Rohrzucker durch Gährung derselben und Entwicklung größerer Mengen von Kohlensäure ein. Auch die Umwandlung des Milchzuckers in Buttersäure mag durch ihre Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklung zum Blasigwerden beitragen. Zusatz von viel Kochsalz verhindert die Milchsäure- und Buttersäuregährung im Käse; stark gesalzener Käse ist daher immer blasenfrei.

Nach den Untersuchungen von Pasteur ist es als bestimmt anzunehmen, daß die Gährung des Käses, wie andere Gährungsarten, hauptsächlich durch mikroskopische Vegetationen und Organismen bedingt wird; frischer Käse, gleich getrocknet, erleidet keine Veränderung, wird er aber feucht der Luft ausgesetzt, so bevölkert er sich sehr bald mit Schimmelvegetationen und Infusorien des Genus Vibrio. Die Schimmelvegetationen sind in vielen Fällen sogar die Hauptbedingung zum guten Gerathen der Käse, — so ist der vorzügliche Roquefort-Käse nur in den natürlichen Höhlen des Jurakalkes in erster Güte zu ziehen, wo eine Schimmelpflanze, das Penicillium glaucum, in völliger Ueppigkeit wuchert.

Die organisirten Wesen sind eine Hauptbedingung zum günstigen Verlauf der Käsegährung, trotzdem ist aber die Wirkung der Temperatur und des Sauerstoffs nicht außer Acht zu lassen, da die alkalische Reaction während des ganzen Verlaufes der Gährung bleibt und nothwendigerweise die Oxydation begünstigen muß.

Die Veränderungen, welche das Caseïn unter dem Einflusse der kryptogamischen Gebilde und der Infusorien erleidet, sind von Blondeau am Roquefort-Käse studirt. Blondeau theilte einen vier Kilogramm schweren Käse, von vorzüglicher Beschaffenheit, in vier gleiche Theile und analysirte: I. im frischen Zustande; die anderen drei Theile wurden, in üblicher Weise zubereitet, in das Innere der Felsenkeller von Roquefort gebracht; II. nach einem Monate; III. nach zwei Monaten; IV., nachdem er dieselbe

Zeit im Keller und darauf noch ein Jahr unter einer Glasglocke aufbewahrt war, untersucht:

	I.	II.	III.	IV.
Sauerstoff	85,43	61,33	43,28	40,23
Margarin	1,85	16,12	18,30	16,85
Oleïn			14,00	1,48
Buttersäure	—	—	0,67	—
Milchsäure	0,88	—	—	—
Kochsalz	—	4,40	4,45	4,45
Wasser	11,84	18,15	19,30	15,16
	100,00	100,00	100,00	
Buttersaures, capronsaures, caprylsaures, caprinsaures Ammoniak				21,32
				99,49

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß der Gehalt des Käses an Caseïn stetig ab-, der Fettgehalt stetig zunahm, das Caseïn wird also nach Blondeau während der Käsegährung offenbar zum Theil in Fett verwandelt, die stickstoffhaltigen Stoffe geben einen Theil ihrer Elemente zur Ernährung der Schimmelvegetationen ab, während der Rest derselben sich zu Fetten vereinigt. Es wäre also demnach möglich, aus magerem Quark einen fetten Käse zu erzielen. Es ist interessant, daß sich in reifem Käse Margarin und Oleïn in demselben Verhältniß wie in der Butter findet, und giebt der Vermuthung Raum, daß auch im Thierkörper die Fette sich auf Kosten des Caseïns oder überhaupt aller Proteïnverbindungen bilden.

Blondeau macht darauf aufmerksam, daß die Umwandlung der Muskeln im Boden begrabener Körper in Fett, sogenanntes Leichenwachs, ähnlichen Ursachen zuzuschreiben sein möchte, als die hier untersuchte Veränderung des Caseïns.

Blondeau's Behauptungen finden lebhaften Widerspruch.

Payen bestreitet die Vermehrung des Fettes beim Reifen des Käses und leitet die Zunahme lediglich von der Verdunstung von Wasser und der Verminderung von Caseïn und Milchzucker her, die Menge des Fettes im Käse steht nach ihm stets im Verhältniß zum Fettgehalt der Milch.

Brassier's genaue Analysen, gleichfalls mit Roquefort-Käsen angestellt, scheinen Payen's Widerspruch zu rechtfertigen. Der Fettgehalt des Käses nimmt nach diesen Analysen nicht zu, sondern mit der Zeit ab.

Roquefort-Käse.

	Frisch.	2 M. alt.	4 M. alt.	7 M. alt.
Caseïn	96,21	83,10	85,01	67,06
Milchzucker	11,46	0,00	0,00	0,00
Leucin	0,00	21,18	18,67	33,42
Fett	66,78	56,31	46,92	39,74
Mineralstoffe	2,25	2,25	2,25	2,25
Ammoniak	Spur	1,85	1,95	3,22
Wasser und Verlust	123,0	67,31	59,20	56,06
Gewicht der Käse in Grammen	300,00	232,00	214,00	201,75
Vor der Gährung	300,00	300,00	300,00	300,00
Verlust	0,00	68,00	86,00	98,25

Da Brassier genau unter denselben Verhältnissen operirte wie Blondeau, so scheint aus diesen Zahlen allerdings evident zu folgen, daß die Fettsubstanz während des Reifens der Käse nicht zu-, sondern abnimmt.

Zusammensetzung des Käses. Diese ist je nach der Bereitungsart eine sehr verschiedene. Folgende Zahlen geben die Zusammensetzung eines fetten Süßmilchkäses (a) und eines mageren Sauermilchkäses (b) an (Wagner's Technologie):

	a.	b.
Wasser	36,0	44,0
Caseïn	29,0	45,0
Fett	30,5	6,0
Asche	4,5	5,0
	100,0	100,0

Verschiedene Käsearten sind von Payen untersucht:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Wasser	53,99	61,87	40,07	26,53	41,41	32,05	30,39	30,31
Asche	5,63	4,25	5,93	4,45	6,21	4,79	4,78	7,09
Stickstoff	2,39	2,28	3,73	5,07	4,10	5,40	5,56	5,48
Fett	24,83	18,74	28,73	32,31	25,06	28,40	25,48	21,68

1) Käse von Brie. 2) Neufchatel. 3) Marolles. 4) Roquefort. 5) Holland. 6) Gruyères. 7) Chester. 8) Parmesano.

Englische Käsesorten sind von Jones analysirt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wasser	43,82	35,81	35,58	36,34	38,46	41,55	40,58	44,80	36,04
Caseïn	45,04	37,96	25,00	31,12	25,87	28,84	28,25	28,16	28,98
Fett	5,98	21,97	30,11	28,09	31,86	27,60	27,44	23,04	30,40
Asche	5,18	4,25	6,29	4,41	3,81	2,78	3,73	3,99	4,38
	100,02	99,99	99,98	99,96	100,00	100,77	100,00	99,99	100,00

1) Käse aus abgerahmter Milch. 2) Gloucesterkäse, ein Jahr alt. 3) North-Wiltskäse, ein Jahr alt. 4) Desselben Ursprunges. 5) Dunlopkäse, ein Jahr alt. 6) Backsteinkäse aus Lanarkshire. 7) North-Wiltskäse, zwei Monat alt. 8) Derselbe vier Monat alt. 9) Cheddarkäse, zwei Jahr alt.

Der Gehalt an Kochsalz und phosphorsauren Erden wurde in einzelnen der vorstehenden englischen Käse bestimmt:

Phosphorsaure Erden.

	1.	4.	6.	7.	8.	9.	Magerer Käse.	Doppel-Gloucester.	Dunlop.
in 100 Th. Asche	54,06	53,64	53,38	64,61	54,42	31,12	52,64	48,60	59,35
" " " Käse	2,80	2,28	2,03	2,41	2,25	1,74	2,58	2,48	2,01
Kochsalz									
in 100 Th. Asche	—	28,70	32,37	16,86	26,28	45,64	42,13	27,53	—
" " " Käse	—	1,23	1,23	0,63	1,05	3,01	2,06	1,42	—
Wasser							55,81	42,37	41,55
Asche							4,90	5,11	3,38

Die Asche von Schweizerkäse und Faustkäse ist von Johnson analysirt und enthielt:

	Schweizerkäse nach Abzug des Kochsalzes.		Faustkäse nach Abzug des Kochsalzes.	
Kochsalz	54,92	—	71,74	—
Natron	3,64	8,07	7,25	25,68
Kali	2,44	5,41	4,80	17,01
Kalk	17,68	39,22	2,52	8,92
Magnesia	0,80	1,77	—	—
Eisenoxyd	0,16	0,35	0,11	0,40
Phosphorsäure	20,28	45,00	13,55	47,88
Kieselerde	0,08	0,18	8,03	0,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

Auffallend ist der hohe Natrongehalt des Faustkäses, der in der Milch nicht präexistirt, und möglicherweise durch Einwirkung der phosphorsauren Salze während des Reifens, indem in Folge vorhergegangener Ammoniakbildung Salmiak und phosphorsaures Natron-Ammoniak entsteht, oder durch Bildung des schon erwähnten Natron-Caseats, oder durch eine Umsetzung beim Einäschern zu erklären ist. (Wagner's Technologie.)

Operationen der Käsefabrikation. Diese bestehen stets aus

der Coagulation des Caseïns,
der Theilung des Geronnenen und
der Entfernung des Serums.

Die Coagulation des Caseïns geschieht fast immer durch das Lab; in den meisten Fällen in einem kupfernen Kessel, der über einer Feuerung befindlich ist, um die Milch auf die nöthige Temperatur zu bringen. In den Käsereien der Schweiz hängt dieser Kessel, „das Käsekessen", an einem beweglichen galgenähnlichen Balken, dem Wandelbaum, und kann, je nach Bedürfniß, leicht und schnell vom Feuer entfernt werden. In England gebraucht man schon häufig Kessel mit Dampf- oder Wasserheizung zur bequemeren Regulirung der Temperatur.

Vorschriften zur Darstellung von Lab giebt es fast ebensoviel als Käsearten.

Im Wesentlichen haben alle Methoden den Zweck, die Fäulniß des Labs zu verhindern, und dieses wird durch Räuchern, durch Einsalzen oder durch Anwendung beider Mittel zu gleicher Zeit, mit oder ohne einen Zusatz von Gewürzen erreicht.

Der vierte Magen, der Labmagen, eines noch saugenden Kalbes wird unmittelbar nach dem Schlachten sorgfältig gereinigt, mit Salz eingerieben, in Streifen geschnitten und in den Schornstein zum Trocknen aufgehängt. Man bereitet von diesen getrockneten Magen einen großen Vorrath, da man die Beobachtung gemacht zu haben glaubt, daß dieselben mit dem Alter an Güte gewinnen. Zum Gebrauche wird der so getrocknete Magen circa 12 Stunden vor der Anwendung in sehr starker Salzlake eingeweicht und die Flüssigkeit zur Gerinnung verwendet. Ein Stück dieses Magens von der Größe eines Quadratzolles ist ausreichend, um 70 bis 80 Quartier Milch zum Gerinnen zu bringen.

In Holstein bereitet man die Lake zum Conserviren des Lab auf die Weise, daß man süßen Molken so viel Salz zusetzt, bis die Auflösung ein Ei trägt, in welcher man dann das getrocknete, zerschnittene Lab 14 Tage stehen läßt.

Das Lab zur Bereitung der Limburger Käse gewinnt man auf folgende Weise:

Aus dem frischen Kälbermagen nimmt man den Mageninhalt, die geronnene Milch und reibt ihn nach dem Reinigen außen und innen tüchtig mit Salz ein. Die geronnene Milch (der Kern) wird mit Salz versetzt und nach 1 bis 2 Stunden wieder in den Magen eingefüllt, der Magen zugebunden, zum gelinden Anräuchern in den Schornstein gehängt und dann auf einem Boden in der Luft aufgehängt. Soll nun Lab aus diesem so zubereiteten Magen gewonnen werden, so wird $\frac{1}{2}$ Quartier Wasser mit einer Hand voll Salz versetzt und noch warm in den Magen gegossen, das nun aus dem Magen fließende gute Lab wird in einem untergestellten Gefäß aufgefangen; ein zweiter Aufguß giebt ebenfalls noch ein sehr gutes Lab. Es sind von dem auf diese Weise zubereiteten Lab nur 4 bis 6 Tropfen erforderlich, um 24 Quartier Milch zum Gerinnen zu bringen.

In Holland wird der in lange Streifen geschnittene Labmagen der nüchternen Kälber 24 Stunden in süße Molken gelegt, dann in Molken über schwachem Feuer lauwarm gemacht und mit 3 Th. Käsepökel (Soole vom Salzen der Käse) versetzt. Nach vier Tagen ist das Lab zum Gebrauche fertig.

Die Labmagen zur Bereitung des Chesterkäses werden ein Jahr vor dem Gebrauch sorgfältig, namentlich auch von Fett, gereinigt, mit Salz in einem irdenen Gefäß geschichtet und gut zugedeckt gehalten. Nach 10 bis 11 Monaten werden die Magen aus der Soole herausgenommen, abgespült, auf beiden Seiten mit feinem Salz bestreut, mit hölzernen Stöckchen ausgebreitet und zum Trocknen aufgehängt.

In der großen Käserei zu Saanen (Schweiz) zieht man es vor, den Labextract nur für 3 bis 4 Tage vorräthig zu machen, in anderen großen Käsereien dagegen zerschneidet man einen ganzen Labmagen, gießt 1 Quartier Wasser darauf, thut eine Hand voll Salz, einige Gewürze, Nelken, Muscat, Zimmt und eine Citrone hinein und stellt es an einen warmen Ort; nach 24 Stunden hat man in dem festverschlossenen Gefäß einen gewürzhaften Saft, den man durchseiht und auf Flaschen zieht; will man den Extract noch stärker machen, so behandelt man mit ihm einen neuen Kälbermagen. Sol-

cher Extract soll sich 6 Monate halten. Zum Laben von 100 Quartier Milch hat man nur $^1/_8$ Quartier dieser Essenz nöthig.

Für gewöhnlich wird nur die Magenhaut zur Labbereitung verwendet, in einigen Gegenden Englands nimmt man jedoch noch den ganzen Magen, so wie er aus dem eben getödteten Thiere erhalten wird; in diesem Falle ist jedoch der mit solchem Lab erzielte Käse zu langer Aufbewahrung nicht geeignet, da die Fette des Mageninhalts eine große Neigung haben, ranzig zu werden.

Die Güte des Lab ist nur auf eine Weise, durch eine Probe mit Milch zu erkennen.

Die Käser der Schweiz lassen in einen Löffel Milch einen Tropfen Lab fallen; wird die Masse gleichartig, glatt, zusammenhängend, ohne Risse und scheint, sobald sie bewegt wird, sich wieder aufzulösen, ohne daß die dicht gewordenen Theilchen sich vom Milchwasser trennen, so war das Lab gut; zu schnell darf jedoch das Lab auch nicht wirken, da sonst ein zu dichter Käse erzielt wird, es müssen 15 bis 20 Minuten vergehen, ehe die Milch dickt.

Ueber die Menge von Lab, welche zur Erzeugung eines guten Coagulums erforderlich ist, kann ein Bestimmtes nicht angegeben werden, da das Lab nach jeder verschiedenen Bereitungsart von verschiedener Concentration, also auch Wirksamkeit erhalten wird. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß eine sehr fettreiche Milch zum Gerinnen mehr Lab gebraucht, als eine fettarme. Vor allen Dingen muß ein zu großer Labzusatz vermieden werden, der Käse bekommt sonst einen ekelhaften sauren Labgeschmack, — er wird „labbig", wie der Käser sich ausdrückt.

In Ermangelung von Lab läßt sich das Coaguliren der Milch durch verschiedene andere Mittel erreichen, so wird z. B. geronnene Milch, guter alter Käse, Malzextract, Zusatz von Säuren ɔc. empfohlen, alle diese Mittel können aber nur in Betracht kommen, wenn es an Lab fehlt.

Die gewöhnliche Fabrikationsweise von fettem Käse aus süßem Rahm ist folgende: Man rührt der frisch gemolkenen Milch bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. die nöthige Menge Lab bei und läßt sie bedeckt bis zum vollständigen Gerinnen, was je nach der Beschaffenheit der Milch in längerer oder kürzerer Zeit erfolgt, stehen. Der Labzusatz muß äußerst vorsichtig und genau geschehen, da bei zu wenig Lab der Rahm in die Höhe steigt und abgenommen werden muß, bei zu viel das Gerinnsel auseinandergeht und zu wenig und zu trocknen Käse, ohne die richtige Zartheit giebt.

Nach Otto (landwirthschaftliche Gewerbe) ist die Temperatur, bei welcher die Milch mit Lab versetzt wird, für die Beschaffenheit der Käse von der größten Wichtigkeit, und es kann die sorgfältige Beachtung derselben und die Ermittlung durch das Thermometer nicht dringend genug empfohlen werden. War die Milch bei dem Labzusatz zu kalt, so wird der ausgeschiedene Käsestoff schwammig, giebt die Molken schlecht und unvollständig ab und liefert einen nur sehr kurze Zeit haltbaren Käse. War im Gegentheil die Milch beim [Lab]satz zu heiß, so resultirt sehr harter Käsestoff und [K]äse, der sehr lange lagern muß, ehe er genießbar wird. Man hat es also durch die Regelung der Temperatur beliebig in der Hand, ob man weiche oder harte Käse erzielen will. Durch Zusatz von heißem Wasser läßt sich der ausgeschiedene schwammige Käse noch nachträglich beliebig dicht machen.

Die Darstellung der Käse aus abgerahmter Milch unterscheidet sich in nichts von dem eben erwähnten Verfahren der Darstellung von fetten Käsen. Die abgerahmte Milch coagulirt viel leichter als die unabgerahmte, es ist daher bei Anwendung von abgerahmter Milch ein viel geringerer Labzusatz erforderlich.

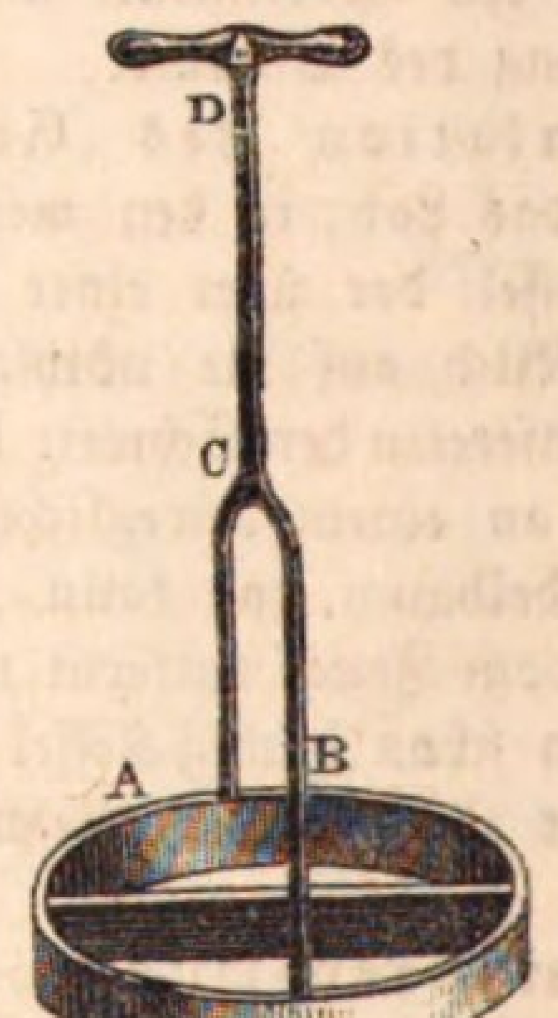
Die durch längeres Stehen sauer gewordene und geronnene Milch braucht natürlich nicht mit Lab versetzt zu werden, sie wird zur besseren und vollständigen Absonderung des Caseïns ebenfalls erwärmt, der aus saurer Milch erhaltene Käse ist nie von großer Haltbarkeit und zerfließt äußerst leicht.

Die geronnene Milch, sowohl die durch Labzusatz, als die durch Stehen an der Luft freiwillig coagulirte, bildet eine gallertartige homogene Masse. Der Zweck der zweiten Operation der Käsefabrikation ist es nun, den Zusammenhang zu zerstören und die Absonderung des Käsestoffs von den Molken, dem Serum, zu bewirken.

Man erreicht dieses durch Bearbeiten der geronnenen Milch mit quirlähnlichen Instrumenten, durch Zertheilen mit großen hölzernen Messern und endlich durch das Quarkschneidezeug.

Das Quarkschneidezeug ist in Fig. 990 dargestellt und besteht aus einem ovalen Reif oder Bügel AB, welcher gewöhnlich aus Eisen verfertigt, 9 Zoll lang, 6 Zoll

Fig. 990.

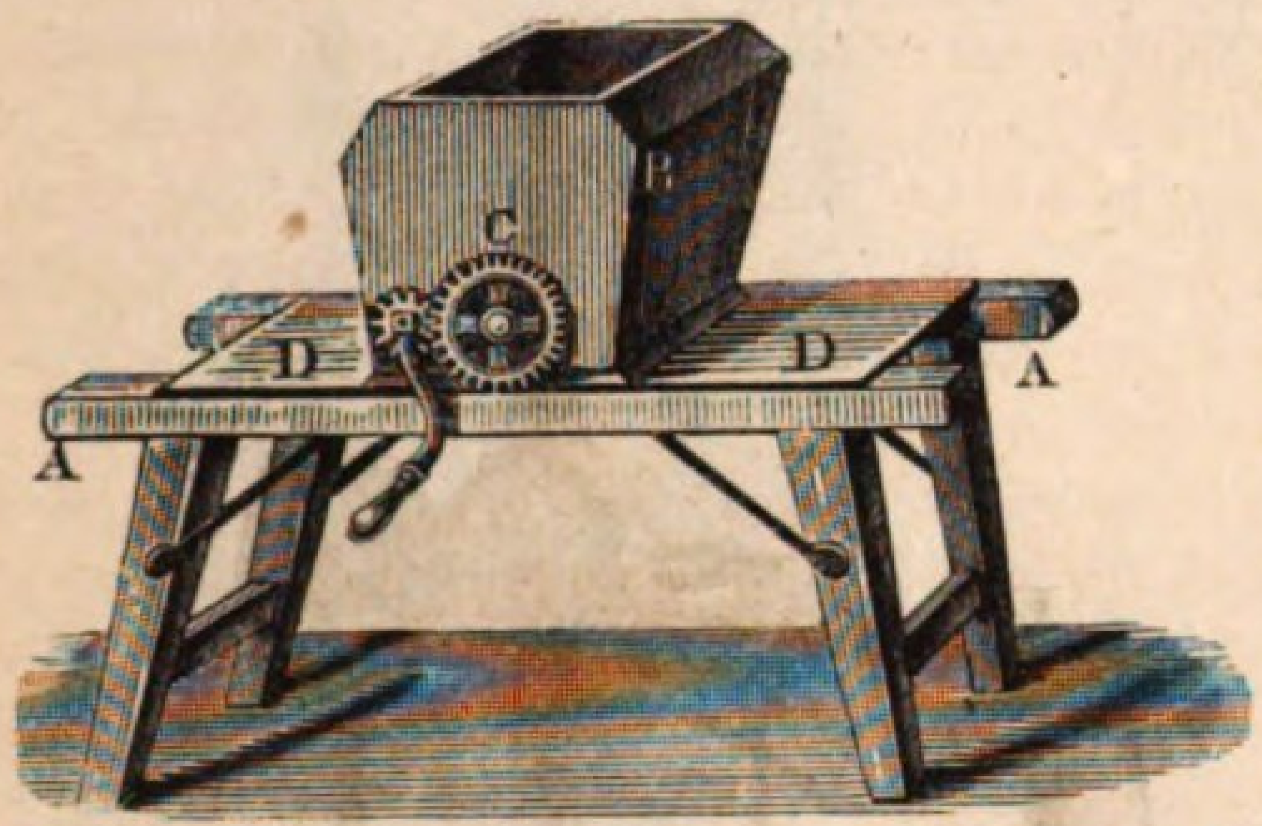


breit und etwa $1^1/_2$ Zoll tief ist. Ein Streifen Eisen von derselben Tiefe ist ferner an jedem äußersten Ende des längsten Durchmessers jenes Reifes befestigt. Zwei runde eiserne Stäbe erheben sich von jeder Seite des Reifes etwa 18 Zoll hoch, vereinigen sich bei C und endigen in eine hölzerne Handhabe D. Mittelst dieses Instrumentes wird der Quark durch wiederholtes Auf- und Niederdrücken in dem Kübel zerschnitten.

Fig. 991 bietet einen Quarkbrecher dar, in welchem die mit AA bezeichneten Theile einen starken hölzernen Rahmen bilden, der aus zwei Stangen besteht, die mit Brettern DD verbunden und durch Füße unterstützt sind. Am Boden des Trichters B befindet sich ein hölzerner Cylinder, durch welchen eine eiserne Achse

hindurchgeht, an deren einem Ende ein Zahnrad C angebracht ist, welches 46 Zähne hat und durch ein Triebrad mit 24 Zähnen und eine Kurbel in Bewegung gesetzt wird.

Fig. 991.



Die innere Seite des Cylinders ist mit drei Reihen von Schneidezähnen versehen, welche in schrägen Reihen gestellt sind, so daß sie die Form einer der Länge nach durchschnittenen halben Lanzette darstellen; sie sind 1 Zoll lang und $^5/_8$ Zoll breit, indem eine jede Reihe aus 42 besteht. Das zunächst liegende Ende des Bodens vom Trichter ist mit einer Reihe (32) ähnlicher Messer versehen, welche so befestigt sind, daß diejenigen an dem Cylinder, wenn derselbe in Bewegung ist, zwischen ihnen hindurchgehen.

Um diesen Apparat zu benutzen, wird der in Stücke geschnittene Quark in kleinen Kübeln auf die Bretter DD gestellt und bei jeder Portion, welche in den Trichter eingetragen wird, versetzt man die Handhabe in Umdrehung, so daß der Quark durch die Zähne in $^1/_4$ Zoll große Stücke zerschnitten oder gebrochen wird, welche von einem zu diesem Zwecke untergestellten Kübel aufgenommen werden. Um das Drehen der Maschine sowohl, als auch die Füllung zu besorgen, ist eine Person ausreichend, aber die Operation geht schneller von Statten, wenn man zwei Personen anstellt.

Das Salzen der Käse geschieht, wie schon oben erwähnt, je nachdem sie schnell oder langsam reifen sollen, zu verschiedenen Zeiten. Magere, feste Käse werden meistens noch im Quarkzustande gesalzen, dabei ist eine gleichmäßige Vertheilung des Salzes ein Haupterforderniß. Man erreicht dieses dadurch, daß man die Käsemasse nach dem vollständigen Zerkleinern noch 2 bis 3 Mal im Quarkbrecher mit dem Salz durcharbeitet. Die Menge des Salzes ist verschieden, gewöhnlich $^1/_2$ Pfd. Salz auf 50 Pfd. Käsemasse. Das Salzen muß mit fein pulverisirtem, sehr reinem, namentlich von Kalk und Magnesiasalzen freiem Kochsalz geschehen.

Nachdem die Käsemasse im Quarkbrecher möglichst gleichmäßig vertheilt ist, kommt sie in die Formen.

Die **Käseformen** oder **Näpfe** variiren hinsichtlich ihrer Gestalt sehr von einander, gewöhnlich werden sie für die großen fabrikmäßig bereiteten Käsesorten aus Ulmen-Dauben verfertigt, welche mit eisernen Reifen gut gebunden sind; wenigstens ist Ulmenholz deshalb vorzuziehen, weil es beim Pressen am wenigsten leicht platzt. Der Boden muß indessen sehr stark und mit Löchern durchbohrt sein, damit die ausgepreßte **Molke** abfließen kann. Ein solcher Zuber oder Käsenapf, welchen man zu der Käsefabrikation im Großen und zu den bekannten besseren englischen, holländischen und Schweizer Käsesorten benutzt, muß endlich mit einem hölzernen Deckel versehen sein, welcher die gehörige Stärke besitzt und genau in den Napf hineinpaßt. — In Cheshire werden indessen auch wohl am Boden und an den Seiten durchlöcherte zinnerne Näpfe benutzt.

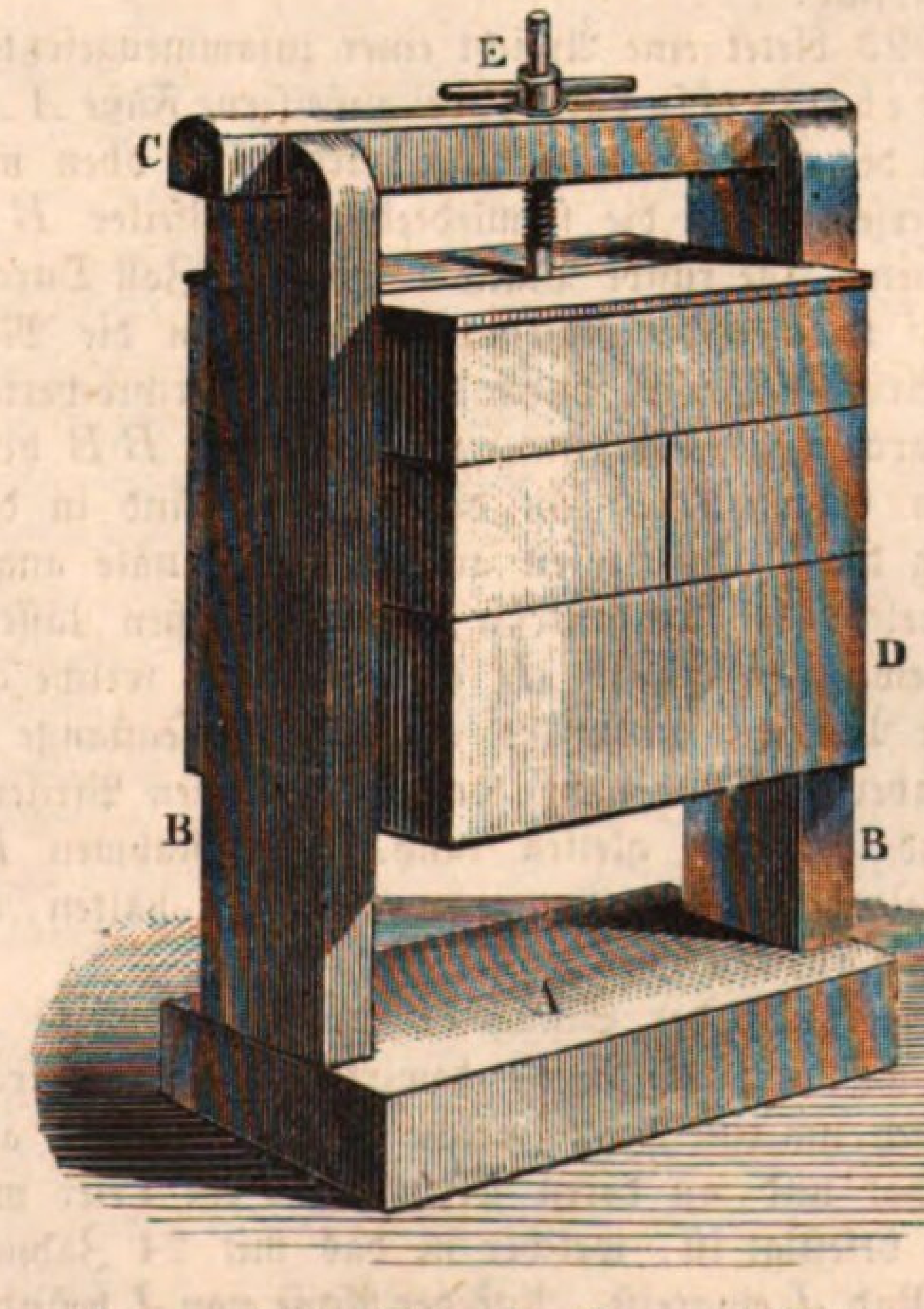
Die Entfernung der Molken aus dem gewonnenen Quark geschieht in allen größeren Käsereien durch Pressen. Die vollständige und gleichmäßige Entfernung der Molken muß mit großer Sorgfalt geschehen, da sonst Käse erhalten werden, welche weiche Stellen zeigen, an denen sie früher als an anderen reifen.

Die Kraft, mit welcher die Molken durch die Presse von dem Käse entfernt werden, hat auf die Beschaffenheit der Käse einen fast ebenso großen Einfluß als die Temperatur, bei welcher man der Milch das Lab zusetzt. Preßt man nur wenig, so werden Käse erhalten, welche sehr weich sind und schnell reifen; preßt man zu stark, so muß man befürchten, zu trockne Käse zu erhalten, die lange Zeit bedürfen, ehe sie den erforderlichen Grad von Reife erhalten. (Otto, Landwirthschaftliche Gewerbe.) Käsepressen sind von sehr verschiedener Construction in Gebrauch.

Die einfachste Art besteht aus einem Brett, welches auf der einen Seite an der Mauer dauerhaft befestigt ist und auf der anderen Seite ein Gewicht trägt, dessen Druck auf den unter das Brett auf eine solide Unterlage gestellten Käse wirkt.

Eine etwas vollkommenere Form ist die gewöhnliche **Steinpresse**, sie ist in Fig. 992 dargestellt und besteht aus einem starken hölzernen Gestell,

Fig. 992.



in welchem A die Schwelle ist; zwei Stützen BB sind in diese Schwelle eingezapft und werden oben durch den Querbalken C zusammengehalten. Eine würfelförmige Steinmasse D ist zwischen das Gestell gelegt, so daß sie

frei auf und nieder gleiten kann, und auf der Oberfläche derselben ist ein Eisenstab eingefügt, welcher einen Zoll im Umfange hat und höher hinauf in eine Schraube geformt ist, die durch eine in dem Querbalken befindliche Schraubenmutter geht, so daß er durch den Kumpf E festgehalten wird und auf und nieder geschoben werden kann. Ein jeder der Steine enthält eine eingeschnittene Vertiefung oder Rinne, welche einer Holzleiste entspricht, die in der Mitte der Pfosten angenagelt ist und zwar in einer solchen Weise, daß das Gewicht auffsteigen und frei niederfallen kann, während seine Neigung nach der einen oder anderen Seite hin verhindert wird. Zu Anfange der Operation wird der steinerne Block mittelst der Schraube so lange in die Höhe gehoben, bis das Gefäß nebst Inhalt auf die Schwelle gestellt ist. Der Kumpf E wird dann zurückgehalten, bis der Block leicht auf dem Deckel ruht, und das Herabsinken wird, so wie der Quark fest wird, von Zeit zu Zeit befördert, bis das Ganze auf der Form ruht. Anstatt der festen Steinmasse, welche in völliger Wirksamkeit immer denselben Druck erzeugen wird, ist es vorzuziehen, nur den untersten Block in einem Stücke zu haben, in welchem dann der hängende Stab befestigt ist, während das Uebrige der Last, wie die Querlinien in der Abbildung andeuten, aus kleinen beweglichen Stücken zusammengefügt ist: denn auf diese Weise kann das Pressen je nach der Größe und dem Zustande des Käses besser regulirt werden. — Zuweilen pflegt man auch gußeiserne Blöcke, welche passender und weniger zum Zerbrechen geneigt sind, anzuwenden.

Vollkommener in der Construction sind die zusammengesetzten Hebelpressen. Die Hebelpressen haben den großen Vortheil vor den Steinpressen, daß sie leichter zu handhaben sind.

Fig. 993 bietet eine Ansicht einer zusammengesetzten eisernen Hebelpresse dar. Zwei gußeiserne Füße AA, von denen der Apparat unterstützt wird, sind oben mit Socketn versehen, um die schmiedeeisernen Pfeiler BB aufzunehmen. Die runde Platte C von 18 Zoll Durchmesser, auf welcher der Käsenapf steht, wenn die Maschine in Arbeit ist, wird durch die beiden durchlöcherten Ohren, durch welche die unteren Theile von BB hindurchgehen, festgehalten. In dieser Platte sind in der Abbildung durch Querlinien angedeutete Canäle angebracht, welche die ausgepreßte Molke abfließen lassen, und die bewegliche Scheibe D (der Folger), welche an Größe der Platte C entspricht, ist an der Eisenstange F befestigt, aber so eingepaßt, daß sie an den Pfeilern hinauf und herunter gleiten kann. Ein Rahmen E, welcher geeignet ist, das Ganze im Gange zu halten, ist endlich oben an BB befestigt.

Die Bewegung der Stange F und der Scheibe D wird nun auf folgende Weise bewirkt: Das Sperrrad G dreht sich um eine Achse, welche ihre Träger oben am Rahmen hat und an deren Mittelpunkt ein Trieb mit 8 Zähnen befestigt ist, welcher in das mit 24 Zähnen versehene Rad J eingreift. Auf der Achse von J befindet sich dann endlich wieder ein anderer Trieb mit ebenfalls 8 Zähnen, welcher auf die Stange F einwirkt. Die Hebelstange K bildet am äußersten Ende in der Nähe der kleinen Handhabe L eine Gabel und die Enden derselben werden von der Achse G aufgenommen. — Endlich ist ein Stift nahe bei H angebracht, welcher in ein kleines Loch in dem Rahmen hineinpaßt, so daß durch dessen Eingriff das Herabfallen der Hebelstange verhindert werden kann.

Fig. 993.



Beim Pressen wird der Napf auf C gestellt, und die Hebelstange wird durch den Stift bei H aufrecht gehalten. Die Handhabe wird nach der Linken gedreht, wodurch die Stange F und die Scheibe D erniedrigt werden, bis die letztere auf den Deckel des Napfes drückt. Die Hebelstange wird nun gehoben und ein Eingriff in das Sperrrad gestattet, wodurch das letztere gedreht und das Herabsteigen der Stange F veranlaßt wird. Dies wird wiederholt, bis ein beträchtlicher Druck ausgeübt worden ist, und wenn man noch weiter damit gehen will, so wird die Hebelstange bedeutend über die Horizontallinie erhoben, so daß sie dem Festwerden des Käses folgt. Ist indessen dieses nicht nöthig, so ist der Stift H eingefügt, um die Stange zurückzuhalten. Außerdem kann das Pressen auch noch durch das Gewicht M regulirt werden, indem man dieses in die verschiedenen Kerben der Hebelstange einhängt.

Die billigste und in ihrer Wirkung dabei doch außerordentlich kräftige und sichere Presse ist die in neuerer Zeit vielfach empfohlene und angewendete amerikanische Käsepresse äußerst sinnreicher Construction.

Dieselbe wird Fig. 994 bis 996 dargestellt. Sie ist ganz von Holz mit Ausnahme der Achse AN, welche den Hauptdruck zu tragen hat und von Eisen gefertigt ist.

Die Bestandtheile der Presse sind folgende: Auf der Preßplatte TB ruht der zur Aufnahme der zu pressenden Käsemasse bestimmte, zur größeren Haltbarkeit mit eisernen Reifen versehene starke Beutel H. Die Preß-

platte *TB* befindet sich an einem massiven Stück *P* und dieses ist durch den Zapfen *Y* Fig. 995 und 996 mit dem Hebelpaar *FF* verbunden. Dieses Hebelpaar ist an dem festen Fußgestell *G* um einen Zapfen leicht dreh-

Fig. 994.

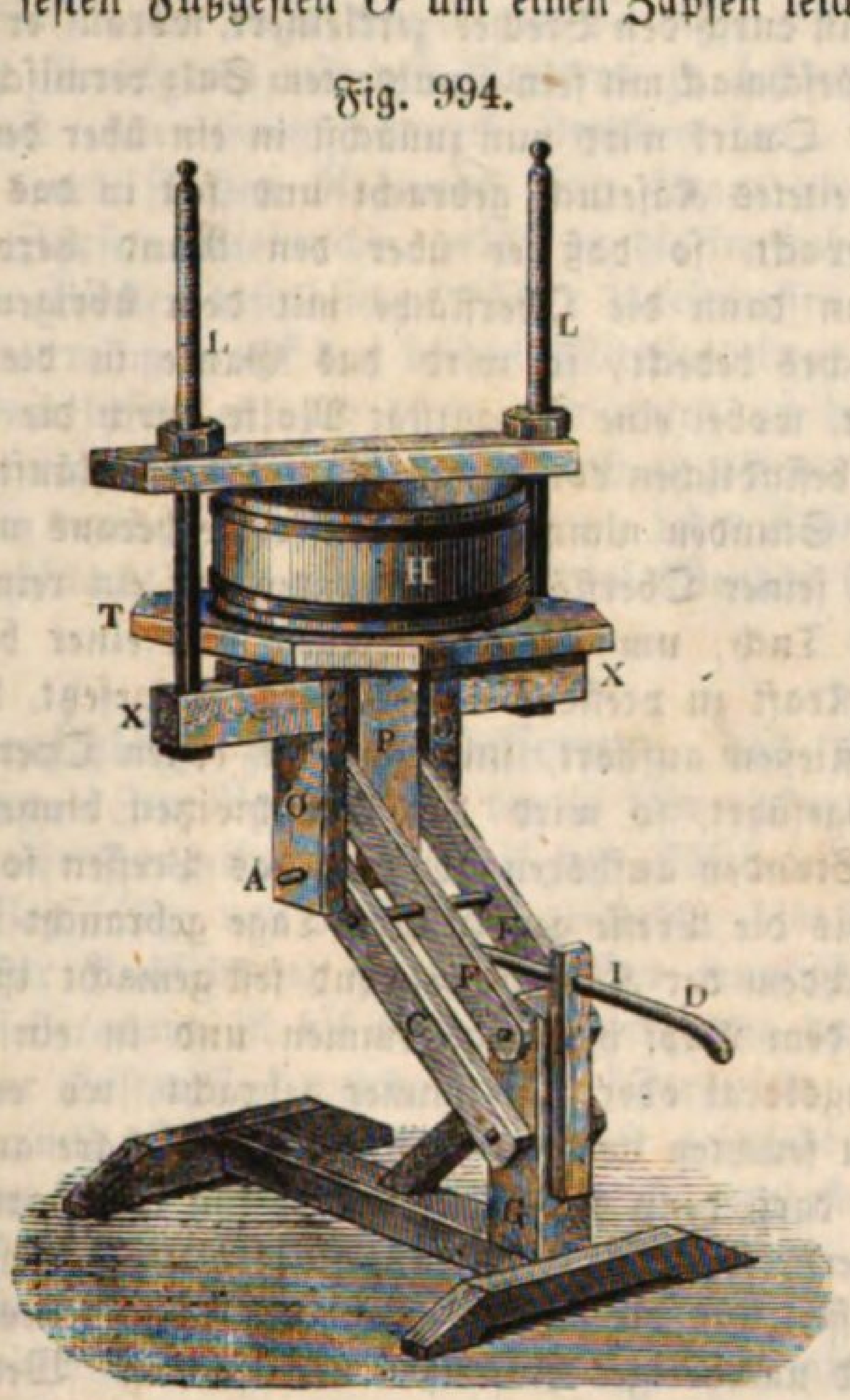
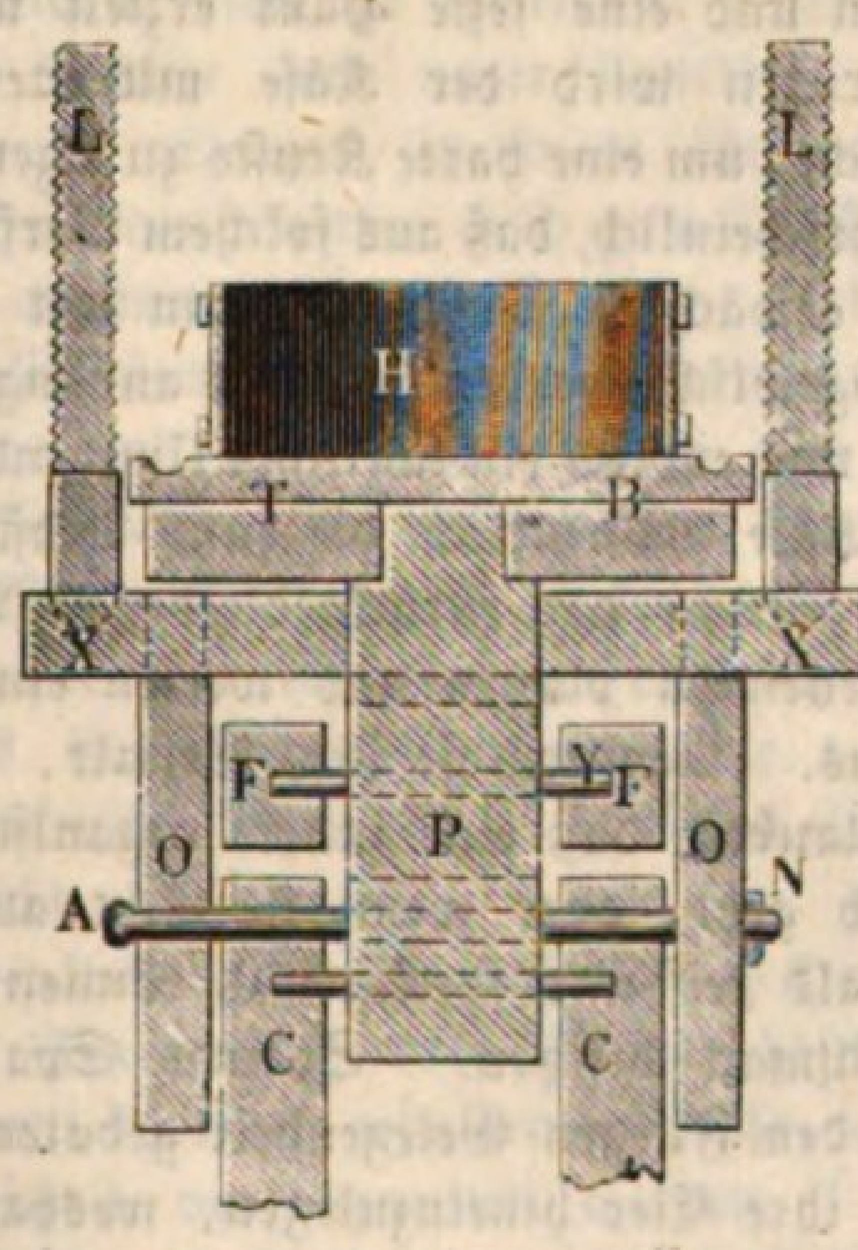


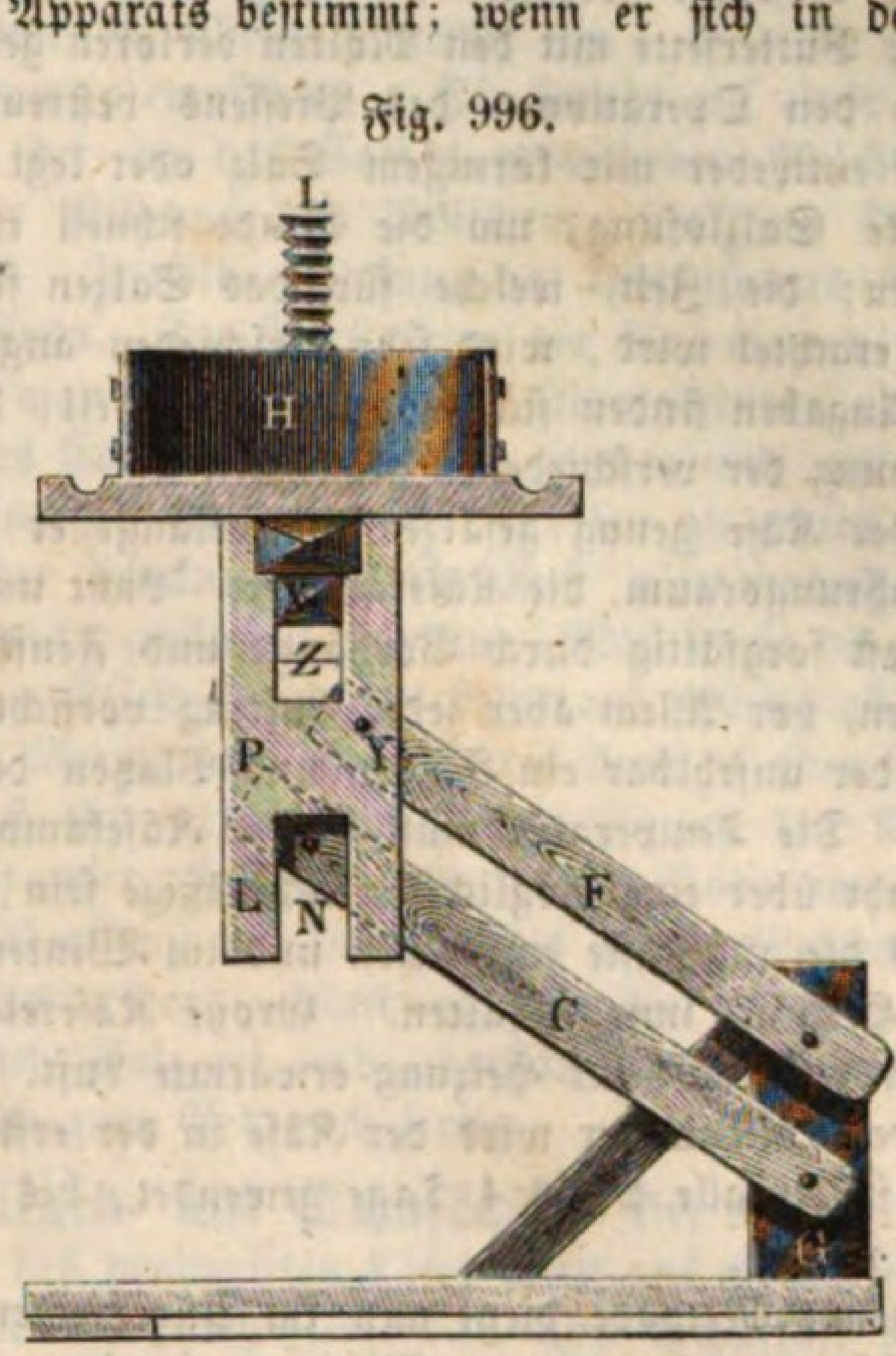
Fig. 995.



bar befestigt. An demselben Fußgestell *G* ist ein zweites unteres Hebelpaar *CC* in derselben Weise wie *FF* angebracht. Das Stück *P* (Fig. 996) ist an seinem oberen Ende durchbrochen zur Aufnahme des in diesem Einschnitt *Z* (Fig. 996) leicht auf und nieder beweglichen Querholzes *XX*. Auf *XX* ist nach oben hin der Schraubenapparat *LL*, nach unten hin die Seitenstücke *OO* befestigt. *OO* ist endlich mit dem unteren Hebelpaar *CC* durch den Zapfen *AN* verbunden. Auf dem Zapfen *AN* ruht in einem Einschnitt das Stück *P* (Fig. 996). Es stehen also einerseits in Verbindung die Theile *TBP* und das Hebelpaar *FF*, andererseits die Theile *LL*, *XX*, *OO* und das untere Hebelpaar *CC*, die ersteren Theile ruhen durch Vermittlung von *P* auf dem Zapfen *AN* der letzteren.

Der Hebel *D* ist zum Ausrücken und Arretiren des ganzen Apparats bestimmt; wenn er sich in dem Ein-

Fig. 996.



schnitt *I* am Fußgestell *G* befindet, so macht er das Spiel der Hebelpaare *CC* und *FF* unmöglich und stützt die ganze Presse.

Die Behandlung der Käse in dieser Presse geschieht nun folgendermaßen:

Man bringt die mit den Händen wohl ausgedrückte Käsemasse in den Beutel *H*, nachdem man durch Arretirung des Hebels *D* den ganzen Apparat festgestellt hat. Dann bringt man auf den Beutel einen soliden Deckel und auf diesen Deckel ein Querholz. Durch langsames Anziehen der Schraubenmuttern bei *LL* übt man einen allmälig verstärkten Druck aus und läßt den Käse unter gleichmäßig fortschreitendem Anziehen der Schraubenmuttern die ersten 12 Stunden in der Presse. Hierauf wendet man den Käse nach dem Lockern der Schrauben um und setzt ihn nun dem größten Drucke aus, dessen die Presse fähig ist. Zu dem Zwecke drückt man durch Anziehen der Schraubenmuttern das Querholz und den Deckel wieder auf den Käse nieder und läßt den Hebel *D* vollständig los. Der ganze Apparat bleibt nun in der Schwebe und übt einen enormen Druck aus. Man hält ihn in diesem Zustande 12 weitere Stunden und nimmt dann den Käse aus dem Preßbeutel zur weiteren Behandlung in den Aufbewahrungsraum.

Die Vortheile dieser Presse sind, ihre äußerst einfache und billige Construction und der dem Gewicht der zu pressenden Käse stets proportionale Druck. Die Einrichtung der amerikanischen Presse ist eine solche, daß der Käse den zehnfachen Druck seines eigenen Gewichts erleidet.

Die beim Pressen anzuwendende Kraft ist eine sehr bedeutende, bei der Gewinnung des Chesterkäses wird z. B. ein Käse von 60 bis 70 Pfd. Gewicht zuletzt einem Druck von 30 Ctnr. ausgesetzt. Das Pressen

muß im Anfange sehr gelinde geschehen, der Druck muß nur sehr allmälig, in demselben Maße, wie die Molken ablaufen, verstärkt werden, da sonst ein bedeutender Theil der Butterfette mit den Molken verloren geht.

Nach den Operationen des Pressens bestreut man den Käse entweder mit körnigem Salz oder legt ihn in eine starke Salzlösung, um die Rinde schnell erhärten zu machen; die Zeit, welche für das Salzen für hinreichend erachtet wird, wird sehr verschieden angegeben, genaue Angaben finden sich im speciellen Theil, bei der Beschreibung der verschiedenen Käsearten

Ist der Käse genug gesalzen, so gelangt er in den Aufbewahrungsraum, die Käsekammer. Licht und Luft werden oft sorgfältig durch Vorhänge und Fensterladen abgehalten, vor Allem aber jeder Luftzug vorsichtig vermieden, der unfehlbar ein Reißen und Platzen der Käse bewirkt. Die Temperatur muß in der Käsekammer das ganze Jahr über eine möglichst gleichmäßige sein, 8° R. wird als die günstigste empfohlen und im Winter durch gelinde Heizung inne gehalten. Große Käsereien verwenden vortheilhaft zur Heizung erwärmte Luft.

In der Käsekammer wird der Käse in der ersten Zeit täglich, später alle 2 bis 4 Tage gewendet, bis er zum Verkauf reif ist.

Folgende Methode dient nun im Allgemeinen dazu, große Käse aus abgerahmter Milch zu bereiten. Kann auf einem Gute von gemischter Wirthschaft täglich nicht so viel abgerahmte Milch geliefert werden, als für einen Käse von gewöhnlicher Größe erforderlich ist, so wird ein um den anderen Tag ein Käse fabricirt, aber es muß dafür gesorgt werden, daß man durch Erhitzen und nachheriges Erkalten der Milch das Sauerwerden derselben verhindert. Hierbei muß das Feuer sehr gelinde sein und die Milch sorgfältig umgerührt werden, sie darf weder anbrennen noch kochen. Alsdann wird sie in einen Kübel gegossen, um den Ertrag des folgenden Tages abzuwarten, welcher in dasselbe Gefäß hineingegossen wird, indem man höchstens etwa $\frac{1}{3}$ davon in einem besonderen Gefäße erwärmt, um hierdurch die Temperatur der ganzen Milch bis auf 45° zu steigern. Vor allen Dingen muß man darauf sehen, daß die Milch nicht ins Sieden geräth, da sonst die Milch sogleich gerinnen und schließlich ein solcher Quark harten Käse liefern würde. — Das zu benutzende Lab wird in der Weise zubereitet, daß man einen gereinigten eingesalzenen Kalbsmagen in einem glasirten irdenen Gefäße mit 3 Nößel sehr starker Salzlake übergießt und 3 bis 4 Tage wohlbedeckt darin stehen läßt. — Von dieser so erhaltenen Flüssigkeit wird dann ein halber Theelöffel voll zur Erzeugung von 15 Pfund Käse ausreichen. Hat man diese Flüssigkeit hinzugesetzt, so wird binnen einer halben Stunde die Milch völlig gerinnen: indessen muß man die Vorsicht gebrauchen, die Masse mit einem Tuche zu überdecken, um die Wärme zurückzuhalten. Der gebildete Quark wird mit einem Messer zerschnitten, wobei ein Theil Molke abfließt, die man so viel wie möglich durch ein Leinwandtuch abzupressen sucht. Hat man den Quark auf diese Weise ziemlich trocken erhalten, so wird er mit dem in Fig. 990 abgebildeten Quarkschneider behandelt und die Molke von Neuem abgepreßt, indem man das Abpressen noch mit der Hand unterstützt; dies ist indessen eine sehr mühsame Operation, weshalb man es vorziehen muß, im Großen die erwähnten Apparate zu benutzen, indem man den Quark unter eine der erwähnten Pressen bringt und dann durch den Brecher zerkleinert, worauf er endlich je nach Geschmack mit fein gepulvertem Salz vermischt wird.

Der Quark wird nun zunächst in ein über den Napf ausgebreitetes Käsetuch gebracht und fest in das letztere hineingepackt, so daß er über den Rand hervorragt. Hat man dann die Oberfläche mit dem übrigen Theil des Tuches bedeckt, so wird das Ganze in die Presse gebracht, wobei eine Quantität Molke durch die in dem Boden befindlichen Löcher des Napfes herausläuft. Nach etwa 2 Stunden nimmt man den Käse heraus und legt ihn mit seiner Oberfläche nach unten auf ein reines und trocknes Tuch, um ihn von Neuem mit einer beschleunigten Kraft zu pressen. Dies wird fortgesetzt, bis das Herausfließen aufhört, und sind die ersten Operationen gut ausgeführt, so wird das Ausschwitzen binnen etwa zwölf Stunden aufhören, wonach das Pressen fortgesetzt wird, bis die Presse am zweiten Tage gebraucht wird.

Nachdem der Käse hinreichend fest gemacht ist, wird er aus dem Napf herausgenommen und in ein Aufbewahrungslocal oder Käsezimmer gebracht, wo er weder einer zu feuchten noch zu trocknen Atmosphäre ausgesetzt werden darf, denn die erstere würde ihn am Hartwerden verhindern, sowie die Erlangung eines bitteren Geschmacks veranlassen und die letztere würde ein zu schnelles Trocknen und nachheriges Aufreißen verursachen. Werden die Käse auf Bretter gelegt und sind sie von kalter, mäßig trockner Luft umgeben, so wird die Feuchtigkeit allmälig verdunsten und eine feste Haut erzielt werden. In einigen Districten wird der Käse mitunter in heißes Wasser getaucht, um eine harte Kruste zu erzeugen, aber es scheint unwahrscheinlich, daß aus solchem Verfahren irgend ein Vortheil erwächst. Er muß dann mit einem trocknen Tuche abgewischt werden, um das anhängende Wasser zu entfernen, und endlich ein tägliches Umwenden erfahren.

Manche Käse, namentlich die zum Blasigwerden, in Folge der Gährung der zurückgebliebenen Bestandtheile der Milch, geneigten platzen und werfen eine wässerichte Flüssigkeit aus. Aendern sie ihre Gestalt, so hat man Ursache zu glauben, daß eine innere organische Veränderung vor sich geht, aber wenn sie nicht aufbrechen, so werden sie bald reif und speckig und können einen angenehmen Geschmack besitzen. Sobald Spaltungen eintreten, wird den Fliegen Gelegenheit geboten, hineinzukriechen und ihre Eier hineinzulegen, weshalb man sie, um dieser Unannehmlichkeit vorzubeugen, mit einer Mischung von Butter, Salz und Pfeffer anfüllt, indem man diese Ingredienzien mittelst Hafermehl zuvor in eine geeignete Consistenz gebracht hat.

In Cheshire, wo man die großen sogenannten Chesterkäse bereitet, werden sie, bevor man sie in das Trockenzimmer bringt, mit leinenen Bändern umgeben, bis sie eine hinreichende Festigkeit erlangt haben. Um aber Zeit und Mühe zu ersparen, hat man für das Wenden der Käse in dem Trockenzimmer gewisse Einrichtungen getroffen, die bei einer größeren Partie diese Operation erleichtern. Gewöhnlich dient ein eiserner Rahmen dazu, welcher durch Querstangen verbunden ist und im Innern wieder einen beweglichen Rahmen enthält, in welchem

auf regelmäßig gegenüber angenagelte hölzerne Leisten in horizontaler Linie Bretter gelegt sind, an denen sich im Hintergrunde in verticaler Stellung scharfeckige Latten befinden, die dazu dienen, um die Käse fest und außer der Berührung mit den Brettern zu halten, damit die Luft unter jenen hindurch streichen kann. In der Mitte eines solchen Rahmens sind ferner zwei starke eiserne Zapfen angebracht, welche in die im äußeren und inneren Pfosten befindlichen Löcher hineinpassen, so daß der Brettrahmen auf den beiden Mittelpunkten aufliegt; außerdem besitzt er auch oben und unten an dem einen Ende einen eisernen Drücker, wodurch er gekippt und festgehalten werden kann, so daß nun jeder Käse auf die Seite gebracht wird, welche vor dem Wenden über ihm war.

Vorschläge zur Verbesserung der Käsebereitung. Zur Verbessernng der in sehr vielen Stücken noch recht mangelhaften Technik der Käsebereitung sind viele Vorschläge von Technikern gemacht, bis jetzt aber nicht zur Ausführung gekommen. Der wundeste Punkt der Käsebereitung ist bis jetzt die Entfernung der Molken von der Käsemasse, welche durch Abtropfen, Pressen, Setzen und Abtrocknen an der Luft geschieht; hierbei muß der Käse anfangs täglich, später wenigstens alle zwei Tage gewendet werden. Dieses Wenden, das bei demselben Käselaib 80 bis 220 Mal stattfindet, verursacht die meiste Arbeit in der ganzen Käsefabrikation. Bedeutend vermindert könnte die Arbeit werden, wenn man die wäßrigen Theile durch wassereinsaugende Körper entfernte, indem man die Käsemasse z. B. auf eine poröse Fläche brächte und unter derselben einen luftverdünnten Raum erzeugte, in einem Apparate, der dem von Talabot construirten und zum Trocknen der Porzellanmasse angewendeten ähnlich ist. Bei einer Fabrikation im Großen würde die Entfernung der Molken am schnellsten und wohlfeilsten durch eine Centrifugalmaschine geschehen. In neuerer Zeit ist vorgeschlagen, die feuchte Käsemasse dadurch zu trocknen, daß man ihr eine gewisse Menge vollständig getrockneten und gepulverten Caseïns durch Kneten incorporirte. Erfahrungen über die praktische Anwendbarkeit dieses Verfahrens liegen noch nicht vor.

Die Käsegährung könnte nach Leuchs wie jede Gährung durch Anwendung von Wärme beschleunigt und dann auch mit trockner gehaltenem Käse, also auch mit mehr Sicherheit vorgenommen werden. Da Kochsalz die Gährung hemmt, so thut man gut, dasselbe nicht gleich anfangs zuzusetzen, sondern erst, wenn die Gährung schon einen gewissen Grad erreicht hat. Die unbestreitbar wichtigste Verbesserung behauptet Leuchs dadurch gefunden zu haben, daß er dem Käse von den Stoffen, die sich durch die Gährung bilden sollen, gleich anfangs etwas zusetzt, da man dann nicht die lange Zeit zu warten hat, bis sie sich in gehöriger Menge bilden. Durch sein Verfahren will Leuchs unter Ersparung von Arbeit, Capital und Sorgfalt in wenigen Tagen den Käse auf die Stufe von Vollkommenheit bringen, die er sonst erst in Jahren erreicht. Die Mittel, deren er sich dabei bedient, sind nicht veröffentlicht, das Ganze scheint aber wahrscheinlich auf einem Zusatz von Ammoniak, kohlensaurem Ammon, doppelt-kohlensaurem Natron, Salzsäure rc. zu beruhen.

Die Anwendung von Ammoniak zur Schnellkäsefabrikation ist übrigens nicht neu, sondern schon von Trommer empfohlen. Sie beruht auf einer Neutralisation der an das Caseïn gebundenen Milchsäure und auf der Bildung von löslichem, speckigem Ammoniak-Caseat. Dieselbe Wirkung hat kohlensaures Ammoniak und Soda. Zur Darstellung der Trommer'schen Käse macht man die Milch in der Hitze gerinnen oder erhitzt, um das Coagulum dichter zu machen und ein möglichst vollständiges Abpressen der Molken zu erreichen, da die Käse der Trocknung an der Luft nicht unterliegen und sonst leicht zerfließen würden. Man preßt die Käsemasse zwischen Fließpapier oder Leinwand kräftig ab und reibt so viel Ammoniak, kohlensaures Ammon oder Soda hinzu, daß eine annähernde Neutralisation der Milchsäure erreicht wird; bei Anwendung von Soda muß man einen Ueberschuß im Interesse des feinen Geschmackes der Käse vermeiden. Nach Zugabe der nöthigen Mengen Kümmel, Salz rc. und oberflächlichem Abtrocknen sind die Käse zum Gebrauch fertig.

Ziegen- und Schafkäse. Bei weitem die größte Masse des producirten Käses wird aus Kuhmilch bereitet, indessen wird auch Ziegenkäse und Schafkäse in einigen Gegenden mit Vorliebe bereitet und genossen. Der Ziegenkäse wird namentlich in Frankreich sehr geschätzt; seine Bereitung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Fabrikationsweise in nichts. Das Coaguliren der Milch nimmt man entweder mit Lab, das aus Ziegenmagen bereitet wurde, vor, oder man verwendet Wein, dem Pfeffer, Salz, aromatische Kräuter und die Magenhäute zugefügt waren, oder endlich Weinessig. Der Ziegenkäse soll seine guten Eigenschaften vorzüglich der Nahrung der Ziegen verdanken.

Der Schafkäse ist ein weicher Käse, der sich durch seinen angenehmen fettigen Geschmack auszeichnet.

Verschiedene Käsearten.

Deutsche Käse. Der in Deutschland so sehr gewöhnliche Hand- oder Faustkäse ist ein magerer Sauermilchkäse. Er wird aus der zum Zwecke der Butterbereitung abgerahmten, durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur sauer gewordenen Milch bereitet. Die dick und gallertartig gewordene Milch wird auf ein Tuch gebracht und abgepreßt, um die Molken zu entfernen, während sich das Caseïn zu Käsematte breiartig zusammensetzt. Der so zubereitete Käsestoff wird tüchtig mit der nöthigen Menge Kümmel und Salz durchgeknetet und die aus dieser Masse mit der Hand zu rundlichen Stücken geformten Käse der Luft ausgesetzt. Durch Einwirkung derselben werden sie allmälig von außen nach innen speckig.

In sehr vielen Milchwirthschaften Deutschlands werden jetzt die Käsereien durch Schweizer Käser geleitet. Die vorzügliche Qualität der überall erzielten Käse ist ein Beweis, daß die Käsegewinnung überall dort gut gelingt, wo es an Sorgfalt der Behandlung nicht fehlt, und daß die Darstellung guter Käsesorten keineswegs ein Vorzug gewisser Gegenden ist.

Bekannt ist der Oldenburger Rahmkäse. Man

labt die frische süße Milch; ist sie geronnen, so gießt man die Molken ab, drückt drei Mal in Zwischenräumen von einer Stunde das Wasser mit der Hand ab, salzt und drückt möglichst fest in hölzerne mit vielen Löchern versehene Formen, auf jede Form kommt ein hölzerner Deckel und auf diesen ein Stein. Täglich drei Mal wird der Käse umgewendet und mit der anderen Seite in die Form gelegt; ist der Käse genug gepreßt, so nimmt man ihn aus der Form, reibt ihn auf allen Seiten mit Salz ein und legt ihn zum Trocknen auf ein Brett. Je älter dieser Käse wird, desto mehr gewinnt er an Güte.

Buttermilchkäse. Die Buttermilch wird aufgekocht und durch Stehenlassen abgekühlt, dann wird sie durch einen Beutel von starker Leinwand gegossen, damit die Molken ablaufen. Nachdem dieses geschehen, wird die Masse ein wenig gesalzen, mit etwas Butter vermischt, auch mit Kümmel versetzt. Zur Erhöhung des Wohlgeschmackes wird auf ein Pfund Käsemasse ein Eßlöffel voll Rum oder Cognac zugegossen, tüchtig durchgeknetet und beliebig geformt. Solche Käse sind schon nach 3 bis 4 Tagen genießbar.

Dickmilchkäse. Wird ähnlich wie der Buttermilchkäse bereitet, die Milch dazu wird etwas erwärmt, außer Salz kommt kein anderes Gewürz hinzu. Um diesen Käse recht wohlschmeckend und saftig zu erhalten, kocht man Heu mit Wasser, läßt das Wasser ablaufen und verpackt dann sofort in einem passenden Gefäß die trocknen Käse mit dem noch warmen Heu in Schichten von einigen Zollen. Nach 3 bis 4 Wochen haben diese Käse einen sehr angenehmen Geschmack, der noch erhöht wird, wenn man die Verpackung mit Heu wiederholt.

Zur Vermehrung der Masse knetet man in einzelnen ärmeren Gegenden Deutschlands unter die geronnene Milch Kartoffeln und bereitet daraus durch gehöriges Verarbeiten, Kneten und Entfernung der Molken den Kartoffelkäse. Auf 5 Pfd. gekochten Kartoffelbrei nimmt man 1 Pfd. saure Milch.

Englische Käsearten. In England, hauptsächlich in Leicestershire, bedient man sich zur Käsebereitung folgender Apparate: Die runde Käsepfanne ist von Zinn und steht auf einer hölzernen Erhöhung, ungefähr einen Fuß über dem Fußboden der Milchkammer, ihre Größe variirt und ist bestimmt für die Milch von 10 bis 20 Kühen. Eine Maschine für 20 Kühe mißt 3 Fuß 2 Zoll im Durchmesser, ist 1 Fuß 10 Zoll tief und faßt 200 Quartier, ihr Preis ist 166 Thlr.

In dieser Pfanne wird die Milch bei einer Temperatur von 20° R. zum Gerinnen gebracht, die gesammte Sahne wird von der Abendmilch genommen und mit der neuen Milch am folgenden Morgen vereinigt und eine hinreichende Menge Lab zugesetzt, wobei jedoch vorsichtig zu verfahren ist, damit nicht mehr, als zum Gerinnen nothwendig ist, hinzukommt. Das Gerinnen darf nicht schnell eintreten und muß, wenn ein guter Käse resultiren soll, wenigstens eine Stunde dauern. Ist die Käsemasse gut abgeschieden, so wird sie mit einem stumpfen, langen Messer nach allen Seiten hin durchschnitten. Die vollständige Zerkleinerung des Quarks geschieht durch eine eigenthümliche Einrichtung:

Eine eiserne Stange, welche an der Pfanne befestigt wird, bildet über derselben einen Bogen, in dessen Mitte sich eine Durchbohrung befindet. Durch diese Durchbohrung wird ein aufrecht stehender, an seinem unteren Ende mit zwei Flügeln versehener Schaft gesteckt. Die Flügel reichen durch die ganze Breite der Pfanne und sind mit Messern besetzt, die an dem einen horizontal, an dem anderen aber vertical gestellt sind. Am oberen Ende des Schaftes sind zwei Handhaben, mittelst deren die Flügel so lange in Bewegung gesetzt werden, bis der Quark durch und durch gearbeitet ist. Die Stange und der gesammte Apparat wird nun entfernt, ein breites Tuch über Molken und Quark gedeckt und der Molkensenker darauf gebracht. Derselbe hat die Form eines Rades mit acht Speichen, paßt gerade in die Pfanne hinein und drückt die Käsemasse sanft nach unten, während die Molken, davon befreit, oben zurückbleiben. Eine Scheidung von Molken und Quark nimmt bei Anwendung dieses Senkers nicht mehr als 20 Minuten in Anspruch. Die abgeschiedenen Molken laufen nun durch eine ungefähr 2 Zoll weite Oeffnung ab. Diese Oeffnung geht von dem oberen Rande der Pfanne ab fast durch die ganze Tiefe der Pfanne und ist an der äußeren Seite mit einer Halbrinne bedeckt, deren flache Seite gegen jene Oeffnung gekehrt und mit Drahtgaze überzogen ist, um zu verhindern, daß Quark mit den Molken ausläuft. Der Molkensenker und das Tuch wird entfernt, der Quark in viereckige Stücke zerschnitten, möglichst in der Mitte der Pfanne aufgehäuft, das Tuch wieder übergedeckt, die Enden gut umgeschlagen und die Preßplatte darauf gelegt. Letztere ist eine starke, mit Löchern versehene Zinkplatte, die in die Pfanne hinein paßt. Die oben beschriebene eiserne Stange wird wieder eingesetzt, durch ihre Durchbohrung aber jetzt eine Schraube gezogen, welche auf vier Arme oder Träger wirkt, deren Enden auf der Preßplatte ruhen, um derselben einen gleichförmig sanften Druck zu geben; der Druck wird allmälig verstärkt, bis die sämmtlichen vorhandenen Molken ausgepreßt sind. In die Pfanne wird nun der aus vier Quadranten bestehende falsche Boden gebracht; die Käsemasse mit Messern gut durchgearbeitet, auf den zum Abfließen der Molken durchlöcherten Boden, der vom Boden der Pfanne etwa 4 Zoll absteht, gebracht, in ein Tuch geschlagen und mit der Preßplatte und der Schraube 2 bis 3 Mal kräftig gepreßt, bis alle Molken rein ausgepreßt sind. Die Käsemasse ist nun trocken genug, um durch die Mühle zu gehen. Diese hat einen Trichter von 1 Quadratfuß Größe und zwei in einander greifende Walzen, die durch eine dritte mit einer Kurbel versehene in Bewegung gesetzt werden. Während hier die Käsemasse durchgearbeitet wird, setzt man auf 50 Pfd. der Masse ½ Pfd. Salz zu und wiederholt das Durcharbeiten, um eine möglichst gleichmäßige Mischung des Salzes zu erreichen. Die Käsemasse wird dann in einem Seihtuch in die am Boden durchbohrten Formen gebracht, das Seihtuch oben zusammengeschlagen, die Formen mit einem Brette bedeckt und die Käse gepreßt. Während des Pressens werden die Löcher der Formen mit eisernen Speilen verschlossen, diese aber eine Stunde vor dem Umwenden der Käse entfernt, um die Molken gehörig ablaufen zu lassen. Nach zweistündigem Stehen wird der

Käse in ein trocknes Tuch gelegt, dieses mit einem hölzernen Hammer fest um den Käse geschlagen und die Operation des Pressens und die Erneuerung der Preßtücher so oft wiederholt, bis letztere vollkommen trocken bleiben. Diese Operation dauert 3 bis 4 Tage. Sobald der Käse aus der Presse kommt, wird er, nachdem seine Ränder mit dem Glätteisen geglättet sind, zwei Tage in eine starke Soole gelegt, um die Außenseite zu härten, täglich umgewendet und auf die nach oben gekehrte Seite stets eine dünne Schicht Salz gestreut. Sobald der Käse aus der Salzsoole kommt, wird er mit heißem Wasser gewaschen, in festes eigens zu dem Zwecke gewebtes Leinen gebunden, in die Käsestube getragen und dort während einiger Monate täglich umgewendet, bis er zum Gebrauch reif ist. Die ersten 3 bis 4 Wochen wird er auf hölzernen Brettern, später auf einen Steinboden gelegt. Die Käsekammer wird dunkel, ihre Fenster fest verschlossen gehalten, um die Käse vor jedem Luftzug zu schützen. Während der ganzen Zeit des Reifens wird eine möglichst gleichmäßige Temperatur, nie mehr als 12° R., nie weniger als 8° R., als das Vortheilhafteste innegehalten.

Die Bereitung des Käses in anderen Gegenden Englands unterscheidet sich wenig von der eben beschriebenen Methode.

Der Chester-Käse wird nach White (Sprengel, Landwirthschaftliche Monatsschrift; Otto, Landwirthschaftliche Gewerbe) folgendermaßen bereitet:

Die Fabrikation der Käse beginnt des Morgens gegen fünf Uhr mit dem Abscheiden der Molken. Zu dem Zwecke wird der Rahm von der Milch des vorhergehenden Abends abgefüllt und ein Theil dieser Abendmilch in einer flachen kupfernen oder zinnernen Pfanne erwärmt, so daß nach dem Vermischen mit dem nicht erwärmten Rest der Abendmilch eine Temperatur von 17 bis 19° R. zum Laben resultirt. In der kalten Jahreszeit muß man etwa die Hälfte der Abendmilch auf 30° R. erwärmen, im heißen Sommer ist ein Erwärmen nicht nothwendig, im Gegentheil, oft muß sogar noch zur Erreichung der erforderlichen Temperatur die Morgenmilch abgekühlt werden. Der von der Abendmilch abgefüllte Rahm wird etwa mit seiner doppelten Menge warmer und frischer Milch vermischt und dann hinzugeschüttet. Zu dieser nun 17 bis 19° R. warmen Abendmilch kommt die Morgenmilch mit einer Temperatur von 25 bis 28° R., so daß die ganze Mischung eine Temperatur von 21 bis 23° R. zeigt.

Bei dieser Temperatur geschieht der Zusatz des Lab. Das Labertract wird in manchen Käsereien frisch verwendet, in manchen für längere Zeit voraus bereitet. Das Extract von ein bis zwei Quadratzoll Magenhaut reicht zum Gerinnen von 160 Quart Milch hin. Mit dem Lab setzt man zu gleicher Zeit den Farbestoff der Chester-Käse zu. Es dient hierzu ein Auszug von Orleans, der mit Wasser unter Zusatz von etwas Soda bereitet wird. Auf 75 Pfd. Käse kommt ein Loth Orleans.

Das Gerinnen der Milch läßt man in einem bedeckten Gefäß vor sich gehen, es erfolgt in einer bis anderthalb Stunden.

Den Punkt zu treffen, wann die geronnene Milch zur weiteren Verarbeitung fertig ist, ist reine Sache der Erfahrung. Es geschieht meistens durch einen sanften Druck mit der umgekehrten Hand auf die Oberfläche der Milch; auch müssen Quark und Molken gut geschieden und die Molken blaßgrün, nicht weißlich trübe sein.

Nach der geeigneten Zeit geht der Käser (Holländer) entweder mit den Händen, mit der Schaumschüssel, oder mit dem Quarkschneidezeug an das Zerschneiden und Brechen des Quarks, letzterer bleibt nach der Operation des Brechens, die 20 bis 25 Minuten in Anspruch nimmt, bei kühlem Wetter bedeckt, eine Viertelstunde zur Trennung von den Molken stehen. Der größte Theil der Molken wird dann mit einer kupfernen oder zinnernen Kelle abgeschöpft, der zurückbleibende Quark von Neuem zertheilt, die Molken zum zweiten Male abgefüllt. Nach einer halben Stunde wird der Quark auf dem halben Boden des Fasses zusammengehäuft, ein halbrundes Brett darauf gelegt und mit ca. 30 Pfd. beschwert. Zum besseren Abfluß der Molken wird das Faß an der Seite, wo der Quark sich befindet, drei bis vier Zoll in die Höhe gekippt. Nach kurzer Zeit wird das Gewicht entfernt, der durch den Druck unter dem Brett hervorgetriebene Quark wieder angehäuft und ein stärkerer Druck von 50 bis 60 Pfd. angewendet. Die ablaufenden Molken werden mit einer Kelle, in demselben Maße, wie sie sich absondern, abgeschöpft. Der Druck beim Pressen des Quarks muß ein allmälig verstärkter sein, da bei zu schnellem Pressen ein bedeutender Theil des Butterstoffes verloren gehen soll.

Den in viereckige Stücken zerschnittenen Quark bringt man nunmehr in den Preßkübel, an der Stelle dieses dient zuweilen ein Käsefaß oder ein Weidenkorb. Der Preßkübel ist rund und mit Löchern an den Seiten und dem Boden zum Abfluß der Molken versehen. Um den Quark schlägt man zunächst ein starkes Preßtuch und bedeckt ihn mit einem schweren runden Deckel, dem Senker, auf welchen eine Hebel- oder Schraubenpresse wirkt. Die Löcher des Preßkübels werden mit langen eisernen Speilen verschlossen und diese nach 5 bis 10 Minuten entfernt, wenn die Molken ausfließen. Der Druck auf den Quark wird etwas länger fortgesetzt, dann der Quark mit einem stumpfen hölzernen Messer zertheilt, wieder in das Preßtuch eingeschlagen, die Speilen eingesteckt und der Druck erneuert und sehr allmälig verstärkt. Nach 15 bis 20 Minuten werden die Speilen ausgezogen und der Quark ganz aus dem Preßkübel genommen, in vier bis fünf gleich große Stücke zerschnitten und jedes Stück sorgfältig in 2 bis 3 Cubikzoll große Stücke zerkleinert, die Stücke vereinigt und nochmals unter verstärktem Druck gepreßt und gespeilt, bis die Molken hinreichend entfernt sind, um den Quark zu salzen.

Das Salz wird je nach der Jahreszeit in verschiedener Menge gebraucht, im Sommer in der Regel in etwas größerer Menge als in der kälteren Jahreszeit. Auf 40 bis 45 Pfd. Quark verwendet man ein Pfund Salz und incorporirt dasselbe durch sorgfältiges Kneten mit der Hand oder mit dem Quarkbrecher. Nach dem Salzen packt man den Quark in das Preßfaß, in welches

ein feines Preßtuch gelegt ist. Dieses wird um den wenigstens zwei Zoll das Preßfaß überragenden Quark glatt geschlagen, und die das Faß überragende Quarkmenge mit einem Reifen von Zinn oder Zink umgeben. Die Enden dieses Reifens sind überstehend und unbefestigt, der Reifen ist mit kleinen Löchern versehen und sinkt bei der nun wieder angewendeten Pressung mit ein. Die oben beschriebenen eisernen Speilen werden von Zeit zu Zeit an frische Stellen gesteckt, um das Abfließen der Molken zu befördern.

Eine Stunde nach dem Salzen wird mit dem Pressen aufgehört, der Quark aus dem Fasse genommen, klein zerbröckelt und in das Faß wieder so eingefüllt, daß die Theile, welche bei der ersten Pressung oben waren, nach unten kommen. Hierauf wird der Reifen wieder umgelegt, die Speilen eingesteckt und ein Druck von 6 bis 10 Ctnr., je nach der Größe des Käses, angewendet. Die Operationen der verschiedenen Pressungen dauern am ersten Tage von zwölf Uhr Mittags bis vier Uhr Nachmittags, dieselben ebenso wie das Pressen an den folgenden Tagen müssen in mäßiger Wärme geschehen, da sonst das Abfließen der Molken verzögert wird und Bestandtheile derselben zurückgehalten werden, die durch ihr Sauerwerden dem feinen Geschmack des Käses Abbruch thun.

Unter dem Druck von 6 bis 10 Ctnr. bleibt der Käse ruhig über Nacht und den folgenden Tag, wo er zwei bis drei Mal umgewendet und jedes Mal in ein frisches Tuch geschlagen wird. Am dritten Tage wird der Käse wiederum ein bis zwei Mal umgekehrt und dem stärksten Druck, den die Presse leisten kann, ausgesetzt. Auf ein Gewicht von 60 bis 70 Pfd. ist ein Druck von 30 Ctnr. erforderlich. Unter demselben Druck läßt man den Käse den vierten, seltener den fünften und sechsten Tag. Dann kommt er in das Salzzimmer, wird mit Salz bestreut und mit einem 2 bis 3 Zoll breiten Bande nach dem Bestreuen mit Salz umwickelt; das Band, welches drei bis vier Mal um den Käse herumreicht, wird mit starken Stecknadeln befestigt. Täglich wird das Band durch ein neues ersetzt und ebenso oft der Käse frisch gesalzen. Nach 5 bis 6 Tagen ist das Salzen beendet, und das anhängende Salz wird entweder abgewaschen oder durch Abreiben entfernt. Der Käse kommt nun in das Aufbewahrungslocal, nachdem er in der Trockenkammer 7 bis 10 Tage abgetrocknet ist. Hier wird gewöhnlich sein Aeußeres sorgfältig gereinigt; er wird mit einem neuen Bande umgeben, zuerst an den kühlsten Ort des Aufbewahrungsraumes, zuletzt an einen wärmeren gestellt, von Zeit zu Zeit neu umwickelt und 3 bis 4 Monate lang täglich umgekehrt und abgewischt, bis er zum Verkauf fertig ist.

Aus der Milch von achtzehn Kühen wird in vier oder fünf Sommermonaten täglich ein Käse von 36 bis 54 Pfd. bereitet. Gewöhnlich richtet man es so ein, daß die Kühe im März oder April kalben; sobald die Kälber abgesetzt sind, beginnt die Käsebereitung und dauert bis Ende des Jahres.

Es seien nun hier noch zwei andere Käseapparate erwähnt, die bei der Bereitung des Chester-Käses Eingang gefunden haben (Wilda, Landwirthschaftliches Centralbl. 1859, Bd. I. S. 407).

Der von Cockey u. Sohn erfundene und patentirte Käseapparat besteht aus einem Heizkessel, der in einem eisernen mit Chamottesteinen gefütterten Feuerkasten liegt, und einem Zuber mit einer unterhalb befindlichen Kammer für heißes und kaltes Wasser. Die Kammer wird aus Kupferplatten, die Wandungen des Zubers aus starken Zinnplatten gebildet. Kessel und Zuber sind durch eiserne, mit Hähnen versehene Röhren verbunden, durch welche sich eine Circulation des heißen Wassers zwischen beiden herstellen läßt, kaltes Wasser kann je nach Belieben zugelassen und somit jeder erforderliche Temperaturgrad erzeugt und erhalten werden.

Ein von J. Cornes zu Cambridge erfundener und fabricirter Käseapparat ist um Vieles einfacher und wohlfeiler. Der Quark wird aus dem gewöhnlichen Zuber in den Apparat gehoben, wo die Molken durch ein Filter von selbst ablaufen. Die Masse kann geschnitten und gewendet werden, ohne daß sie herausgenommen zu werden braucht, wodurch aller Abgang vermieden wird; man kann je nach Belieben mit und ohne Pressendruck arbeiten. Der Quark ist in kurzer Zeit trocken und zum Verformen geeignet und behält somit alle seine guten Eigenschaften und den feinen Käsegeruch und Geschmack, der so oft durch das alte Verfahren benachtheiligt wird, wo man eine große Masse Quark in kleinen Körben aufhäufte. Der Apparat steht, der größeren Bequemlichkeit halber, auf Rädern.

Die Hauptörtlichkeiten der Käsefabrikation in England sind die Grafschaften Cheshire, Gloucester, Salop, Derby und Leicester, sie liefern drei Viertel der gesammten britischen Käseproduction (ca. 24 Millionen Centner), Cheshire allein erzeugt jährlich 2400000 Ctnr.

Die englischen Käse sind nicht so scharf und weich, aber aromatischer als der Schweizer-Käse. Zuweilen sollen die wohlfeilen Sorten von Chester-Käse anstatt durch Orleans mit Mennige gefärbt werden; eine solche Verfälschung ist natürlich im höchsten Grade gefährlich und schädlich. Das Blei läßt sich in solchem Falle leicht nachweisen, wenn man den Käse einäschert und die Asche vor dem Löthrohre auf der Kohle in der Reductionsflamme behandelt; bei Gegenwart von Blei wird man dehnbare Metallkügelchen erhalten, die sich in Salpetersäure leicht lösen und durch Schwefelwasserstoff aus dieser Lösung als schwarzes Schwefelblei gefällt werden.

Französische Käse. Fromage de Brie. Zur Bereitung dieses Käses wird die Milch von der Kuh direct in die Milchstube und dort noch im warmen Zustande zum Gerinnen gebracht. Letzteres geschieht durch Labessenz, welche durch Aufbewahren von Kälbermagen in starker Salzlösung erhalten wird. Der Labzusatz geschieht mit der äußersten Vorsicht, zu viel Lab giebt ein trocknes Gerinnsel und einen brüchigen Käse, zu wenig ein zu weiches Gerinnsel, das schlecht abtropft und einen wenig haltbaren Käse liefert. Drei

bis vier Stunden nach dem Labzusatz ist die Milch gesalzt genug, um abzutropfen. Die geronnene Milch wird zu dem Zweck in hölzerne Trommeln gebracht, die Trommeln stehen auf einem Teller von Stroh oder Binsen, um den Molken den Abfluß zu gestatten, und diese wiederum auf einem Holzbrettchen. Die gefüllten Trommeln werden auf ein geneigtes, mit Rinnen zum Abfluß der Molken versehenes Brett gestellt, in den am besten eingerichteten Käsewirthschaften sind diese Bretter mit Blei- oder Stanniolplatten belegt, um die Reinigung zu erleichtern. Der Quark ist in den hölzernen Formen nach 24 Stunden auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums zusammengesunken und wird alsdann umgedreht, um auch auf der anderen Seite abzutropfen. Nach 12 weiteren Stunden entfernt man die hölzerne Form und ersetzt sie durch einen schmalen Zinkblechstreifen, der den Käse umgiebt und mittelst Knöpfen und Oesen mit einigem Druck gegen den Käse angebracht wird. Nach 24 Stunden ist hierauf der Käse fertig, um auf ein neues trocknes Brettchen und mit diesem auf die Repositorien gesetzt zu werden. Der Platz, den die Käse auf den Repositorien bekommen, ist dabei keineswegs gleichgültig, die frischen Käse kommen immer in das unterste Fach, während in demselben Maße die älteren Käse nach oben rücken; dadurch wird vermieden, daß von den jüngsten Käsen noch abtropfende Molken die älteren verunreinigen. Nach einigen Tagen werden die Käse mit fein gemahlenem, vollkommen trocknem Salz gleichmäßig bestreut. Die Menge des Salzes hängt von der Beschaffenheit des Käses ab, je fetter er ist, desto weniger Salz kann er vertragen. Bei den sehr fetten, aus butterreicher Milch gewonnenen Käsen verdeckt man durch zu starkes Salzen den zarten feinen Nußgeschmack, den alle diese Käse haben. Die zum Transport bestimmten Käse müssen stärker gesalzen sein als die zum sofortigen Consum bestimmten; außerdem hängt aber die Menge des Salzes von dem Geschmack der Consumenten ab und ist a priori nicht zu bestimmen. Im Arrondissement Meaux salzt man mit gewöhnlichem weißen Salz, an anderen Orten zieht man das graue Salz vor und mengt es oft noch mit zerstoßener Holzkohle, von dem irrigen Vorurtheil befangen, durch diesen Zusatz die Maden abhalten zu können.

Nach dem Salzen bringt man den Käse auf ein Korbgeflecht von seiner eigenen Größe; um ihn schnell trocken zu machen, dreht man ihn alle 12 Stunden um und ersetzt den naßgewordenen Korb durch einen neuen trocknen. Nach dem oberflächlichen Abtrocknen bringt man den Käse wieder auf einen der oben erwähnten Strohteller und legt ein Korbgeflecht unter, um die Circulation der Luft nicht zu hemmen. Teller und Korb müssen beide immer vollkommen trocken und rein sein; beide Bedingungen sind unbedingt erforderlich zur Erzielung von guten Producten. Täglich wird der Käse nun umgewendet und Teller und Korb durch neue, trockne ersetzt. Aus den Käsen tropfen noch immer einige Tropfen Molken, die Bretter der Repositorien müssen daher oft gewaschen und dann schnell abgetrocknet werden. Der Fußboden des Zimmers ist am besten von Fliesen und etwas geneigt, um das Wasser von den häufigen Waschungen leicht ablaufen zu lassen.

Bei dieser Behandlung beginnen die Käse zu reifen, zuerst zeigt sich eine weiße Schimmelvegetation, von der sie nach 10 bis 12 Tagen vollkommen bedeckt sind, es treten nun bräunlich grüne Flecken auf, die wachsen und allmälig den ganzen Käse überziehen, er ist dann blau, wie man sich ausdrückt. Dieser Zeitpunkt tritt am 20. bis 25. Tage ein. Käse von einem Monat beginnen schon, sich zu machen; meistens aber werden sie, wenn sie blau sind, auf den Märkten von Meaux und Paris verkauft.

Die äußerste Reinlichkeit ist ein unbedingtes Erforderniß, um wirklich guten Fromage de Brie zu erzielen; Gleichmäßigkeit der Temperatur während der ganzen Fabrikation sehr wünschenswerth. Die besten Käse werden zu der Zeit producirt, wo die Kühe vom Grummet ernährt werden, also in den Monaten September und October, man nennt diese Käse Fromages de Saison, meist halten sie sich sehr gut und zerfließen niemals, ein Hauptfehler des Fromage de Brie, der gleichwohl von einigen Consumenten gern gesehen wird.

Die Fabrikation des Fromage de Brie geschieht hauptsächlich in den Departements Seine und Marne, der Werth der dort erzeugten Käse wird auf 12 Millionen Francs jährlich geschätzt, es werden zum Beispiel verkauft:

in Meaux	4,420,000	Stück
„ Dammartin	67,000	„
„ Crécy	1,300,000	„
„ Clage	520,000	„
„ Lagny	208,000	„
„ La-Ferté-sous-Jouarre	52,000	„
	6,567,000	

Dazu kommt noch der eigene Verbrauch dieser Orte, der sehr bedeutend ist, da Käse und Brod das beliebteste Nahrungsmittel der arbeitenden Classen ist und sogar dem Fleisch vorgezogen wird. Die fetten Käse großer Form kosten 20 bis 28 Sgr. das Stück, die mageren 8 Sgr.; sind letztere ganz reif, so zahlt man 10 bis 12 Sgr. Bei weitem in großer Ueberzahl wird fetter Käse fabricirt, weniger magerer; die fetten Käse kommen oft schon nach 15 Tagen in den Handel, die halbfetten und mageren meist erst nach zwei Monaten.

Roquefortkäse. Der Roquefortkäse wird aus Schafmilch bereitet und erhält seinen eigenthümlichen, pikanten Geschmack durch die Vegetation eines Schimmelpilzes, des Penicillium glaucum, welches die Oberfläche der Käse bekleidet und auf Kosten von deren Casëin wuchert.

Das Dorf Roquefort liegt auf dem Kalkplateau, welches man mit dem Namen Larzac bezeichnet. In dem Boden, dem Jurakalk angehörend, finden sich geräumige Höhlen oder Grotten, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, daß sie durch Luftströme auf einer sehr niederen Temperatur gehalten werden; es herrscht in ihnen auch während der größten Sommerhitze eine Temperatur von 6 bis 8° C. Unter dem Einfluß dieser niederen Temperatur und bei Gegenwart von genü-

gender Feuchtigkeit entwickelt sich der Pilz in der üppigsten Weise.

Die Gegend von Larzac ist vorzugsweise zur Schafzucht geeignet und in der That giebt es dort zahlreiche Schafheerden, deren Milch auf Käse verarbeitet wird. Einige Landwirthe aus Roquefort bewahrten ihren Käse in den natürlichen Felsenkellern auf und bemerkten sehr bald, daß das Product eine höhere Qualität angenommen hatte, wenn es hinlängliche Zeit der Einwirkung des Kellers ausgesetzt war. Auf diese Weise entstand eine Industrie, welche jährlich viele tausende Kilogramme Käse producirt.

Ehe man den Käse der Einwirkung des Penicillium überläßt, wird das Caseïn, welches der Landwirth dem Kellerbesitzer bringt, gesalzen. Eine Abtheilung des Kellers ist für diese Arbeit bestimmt. Nach dem Salzen wird der Käse in Laibe von 4 bis 5 Pfd. Gewicht gebracht und dann in den kühlsten Theilen des Kellers auf Gestelle gelegt, so daß die einzelnen Käse einander nicht berühren. Nach kurzer Zeit bedecken sie sich mit Schimmel, welcher in Gestalt einer weißen Vegetation an den prächtigen Schwanenflaum erinnert.

Nach einigen Tagen hat der Pilz alle Phasen seines Lebens durchlaufen, was man daran erkennt, daß an den Enden der zweigähnlichen Fasern schwarze Sporen zum Vorschein kommen. Man entfernt nun mit Hülfe von Schabemessern den Schimmel, damit eine neue Generation Platz zur Entwicklung finde. Auf diese Weise erneuert man in Zeit von etwa zwei Monaten 6 bis 7 Mal die Oberfläche der Käse, damit mehrere Vegetationen die Arbeit vollenden, die eine einzige nicht durchführen konnte.

Aus dem Caseïn ziehen sechs bis sieben Generationen der Schimmelpflanze die zu ihrer Entwicklung erforderlichen Nährstoffe; in dem Grade aber, als das Caseïn eine Metamorphose erleidet, wird es zur Ernährung des Penicillium immer untauglicher und die später zum Vorschein kommenden Generationen sind überaus dürftig. Wenn nach ungefähr zweimonatlichem Verweilen im Keller der Käse nicht mehr zur Ernährung des Penicillium geeignet ist, erscheinen zwei neue Schimmelpilze; der eine, Ascophora, ist weiß und bildet seidenglänzende Fäden, während der andere hier und da, in Gestalt orangerother Näpfchen auftritt. Das Erscheinen dieser beiden Kryptogamen lehrt den Fabrikanten, daß das Caseïn den gewünschten Grad der Umwandlungen erlitten hat und daß der Käse reif ist. Erst nach dieser Periode dringen die Schimmelpilze mit grünlich weißer Farbe in das Innere der Stücke und lassen dort die Flecken entstehen, die freiwillig nur entstehen, wenn der Käse mehrere Monate im Keller aufbewahrt war. (Wagner's Techn. Jahresber.)

Holländische Käse. Die durch Lab coagulirte Käsemasse wird so viel als möglich durch Drücken von den Molken befreit und in Formen gebracht, die rund aus Holz gedrechselt sind und deren Boden etwas ausgehöhlt und mit Löchern versehen ist. Man füllt diese Formen mit der ausgekneteten Masse, so daß die Käsemasse noch aus der Form hervorragt, und setzt einen runden Deckel auf, der sich mit möglichst gutem Schluß in der Form auf und nieder bewegt. Dieser Deckel wird mit einer kleinen dicken runden Scheibe bedeckt und die so zugerichtete Form unter die Presse gebracht. Die Presse wird in der verschiedensten Form angewendet, oft vertreten große Steine, mit denen der Deckel der Formen beschwert wird, die Stelle einer solchen, der Deckel ist alsdann zweckmäßig mit einer, aus vier hölzernen Stäben bestehenden Führung versehen, um zu verhindern, daß eine ungleichmäßige Pressung stattfinde.

Das Pressen muß unter allen Umständen höchst langsam, mit allmälig verstärktem Druck geschehen, um die Molken recht vollständig zu entfernen. Von Zeit zu Zeit wird der Käse in der Form umgedreht und der Druck verstärkt. Sobald er die erforderliche Festigkeit erlangt hat, wird er aus der Form genommen und in trockne, feine, zarte Leinwand geschlagen, diese sorgfältig, um Falten zu vermeiden, um den Käse herumgelegt und endlich noch einmal so stark gepreßt, daß alle entstandenen Augen zusammengedrückt werden und die Molken vollständig ablaufen.

Nach 10 Stunden werden die Käse aus der Leinwand genommen und in eine schwache Salzlösung gelegt oder damit bestrichen, um ihnen eine gewisse Festigkeit zu geben. Hierauf werden sie in kleinere Formen gebracht, welche in dem Boden nur ein Loch haben. Die obere Seite der Käse wird nun mit feingepulvertem Salz bestreut, dieses schmilzt, zieht sich theilweise in den Käse ein oder läuft an den Seiten desselben herunter und durch das im Boden der Form angebrachte Loch ab, um später wieder als Salzlake zum Bestreichen der Käse zu dienen. Wenn das aufgestreute Salz verschwunden ist, werden die Käse umgedreht und die andere Seite in ganz gleicher Weise behandelt, und diese Operationen so oft wiederholt, bis der Käse den nöthigen Grad von Festigkeit erreicht und die richtige Menge von Salz aufgenommen hat. Den Ueberfluß von Salz entfernt man durch 6- bis 7-stündiges Einlegen des Käses in sehr schwache Salzlösung; dann wäscht man denselben mit Molken ab, reinigt und glättet seine Oberfläche vollständig durch Abschaben, und bewahrt ihn in einer kühlen Niederlage auf Brettern auf.

In Nordholland wird bei der Bereitung der sogenannten Edamer-Käse folgendermaßen verfahren:

Die Milch wird, wie bei der Gewinnung jedes fetten Süßmilchkäses, mit Lab coagulirt, mit einem Deckel bedeckt ruhig sich selbst überlassen, bis sie geronnen ist.

Die geronnene Milch, das „Glib“, wird dann entweder mit der langstieligen flachen Käsekelle vollkommen durchgerührt oder geklotzt, das heißt, durch Niederdrücken der kurz nach dem Laben abgeschiedenen Käsetheilchen mit der Käsekelle das Gerinnen befördert und die Trennung von Käsemasse und Molken erleichtert.

Die Molken werden nun von den festen Käsetheilchen möglichst vollständig durch Abschöpfen getrennt, und um die Käsetheilchen besser zu vereinigen, die mit Gewichten beschwerte Kelle in das Gefäß gelegt, so daß sie einige Zeit auf das Geronnene drückt, dann das Coagulum gehörig umgerührt, mit der Hand zu Klumpen geballt und scharf ausgedrückt. Die Klumpen

werden zerbrochen, in die mit Molken befeuchteten Käseformen gedrückt, noch einmal möglichst zerbröckelt und zum zweiten Mal in Formen gepreßt, daß diese durch fortwährendes Nachfüllen von Quark ganz voll werden. Zur Gewinnung von großen Käsen ist die Anwendung von Pressen erforderlich, bei Käsen bis zur vier Pfund reicht die Handarbeit aus.

Um den Käsen eine recht gleichmäßige Kruste zu geben, wäscht man sie in einem Faß mit Molken, glättet sie mit der Hand und entfernt alles anhängende Fett. Größere Käse werden jetzt in ein reines Leinentuch geschlagen und noch einmal gepreßt. Die Dauer dieses Pressens ist sehr verschieden, bei heißem Wetter braucht der Käse nur fünf Stunden, bei kaltem Wetter längere Zeit unter der Presse zu verweilen. Die zum Versand bestimmten Käse werden unter allen Umständen lange, gewöhnlich 12 Stunden, gepreßt.

Nach dem Pressen wird der Käse gesalzen. Zu dem Zweck kommt er in andere runde Formen und wird in diesen mit Salz bestreut oder häufiger in Salzlösung, „Käsepökel", gebracht. Wenn die eine Seite des Käses einige Stunden im Salz gelegen hat, wird er umgewendet, später salzt man täglich nur einmal. Kleine Käse von 4 Pfd. Gewicht bleiben bei heißem Wetter 9, bei kalten 10 bis 11 Tage im Salze, mittlere von 10 bis 12 Pfd. brauchen wenigstens drei Wochen. Die Formen mit den gesalzenen Käsen setzt man entweder in eine gemeinsame „Salzkuffe" oder auf einen mit Rinnen versehenen Tisch, wo dann die Soole in ein untergestelltes Faß abläuft.

Nach dem Aussalzen wird der Käse mit heißen Molken recht rein und sauber gewaschen und alle Unebenheiten mit einem Messer enfernt. Die gewaschenen und gut wieder abgetrockneten Käse kommen nun auf die Börte der Käsekammer und sind nach zwei-, drei- bis fünfwöchentlichem Reifen zum Verkauf fertig. Vor dem Verkauf kommen sie jedoch erst noch, je nach der Größe, drei bis fünf Stunden in die mit kaltem Brunnenwasser gefüllte Käseweiche, werden sorgfältig mit der Käsebürste gereinigt und in der Käsekammer noch eine oder mehrere Wochen täglich gewendet.

Durch tägliches Bestreichen und Begießen mit Bier bekommen die Käse eine hübsche gelbe Farbe. Soll endlich der Käse verkauft werden, so wird er vom Fabrikanten mit gekochtem, heißem Leinöl, um eine schön glänzende Oberfläche herzustellen, abgerieben.

Der Kaufmann färbt den Käse noch roth, vermittelst der Tournesollappen. Die Tournesollappen sind mit dem Farbstoff von Croton tinctorium *L.* gefärbte Lappen von altem Hanf. Man taucht die Lappen in den ausgequetschen Saft von Stengeln, Blüthen, Blättern und Früchten und läßt sie an der Sonne trocknen. Wenn sie trocken sind, legt man sie über einen Kübel, der mit Urin und Kalk gefüllt ist, so daß die sich entbindenden Ammoniakdämpfe durch die Lappen streichen müssen. Durch oftmalige Wiederholung dieser Operationen erhält man die gewünschte färbende Kraft und hat nur nöthig den Käse außen mit den Lappen zu bestreichen, um eine dunkelviolette Farbe zu erzeugen. Die Farbe der Tournesollappen bleibt nur an der Oberfläche der Käse und soll diese sowohl vor Maden, als auch vor dem Austrocknen bewahren.

Etwas anders ist die Bereitung des fetten Süßmilchkäses in Süd-Holland. Die frisch von den Kühen kommende Milch wird in einem großen hölzernen Kübel oder einem kupfernen Kessel sofort mit Lab versetzt. Ist nach einer Viertelstunde die Gerinnung noch nicht erfolgt, so fügt man mehr Lab hinzu. Ist dann die Milch gehörig geronnen, so rührt man die Masse nach allen Richtungen drei bis vier Mal sanft um, läßt einige Minuten die Käsetheilchen sich absetzen und bricht dann mit der Kelle oder den Händen die Masse vollständig. Hat sich der Käsestoff gut abgesetzt, so werden die überstehenden Molken gut abgeschöpft und der Käse mit heißem Wasser übergossen. Diese Operation erfordert die größte Sorgfalt und Erfahrung in Betreff der Temperatur und der Dauer der Einwirkung des Wassers, da bekanntlich zu heißes Wasser die Käsemasse trocken und brüchig macht, während die wenig gehärteten Käse zerfließen und sich schlecht halten. Wo es sich um Bereitung von Versand-Käse handelt, wird man daher mit heißerem Wasser operiren müssen, als bei der Gewinnung von Käsen, zum frischen Gebrauch bestimmt. Uebrigens schränkt man die Einwirkung des heißen Wassers möglichst ein, da der feine Geschmack unbedingt darunter leidet.

Hat das heiße Wasser die nöthige Zeit über dem Käse gestanden, so wird es abgeschöpft und zu den Molken gegossen. Hierauf vereinigt man die Käsemasse, „den Wrungel", gehörig mit der Kelle oder den Händen, schöpft die ausgedrückten Molken von Neuem ab, schneidet die Masse in kleine Stücken und drückt diese in kleinen Portionen, möglichst gut zertheilt in die Käseform. Diese hat die Form eines Napfes, ist aus Weidenholz gemacht und hat einen durchlöcherten Boden. Der geformte Käse wird nun noch einmal fein vertheilt und wieder zuerst mit den Händen, dann mit dem Drücker, einer Scheibe, die mit einem kurzen kräftigen Stiel versehen ist, dessen krückenartiges Ende beim Gebrauch gegen Brust oder Schulter gestemmt wird, gut in dieselbe Form eingepreßt, ein Deckel auf die Form gelegt und dieser mit Gewichten stark beschwert oder unter eine Presse gebracht. Während des Pressens muß der Käse öfters umgewendet werden, damit er eine richtige Gestalt bekomme.

Nach 24-stündigem Pressen wird der Käse im Keller in einen Kübel mit Salzlake gelegt, dort bleibt er 24 Stunden und wird während dieser Zeit einmal gewendet. Dann nimmt man ihn aus dem Kübel und bringt ihn auf die Salzbank, einen schräg gestellten mit Rinnen zum Ablaufen und Auffangen der Salzlake versehenen Tisch. Dort wird er gut mit Salz eingerieben und bestreut und, je nach Größe oder Temperatur der Luft, ruhig eine gewisse Zeit dort gelassen und täglich gewendet. Ein Käse von 15 bis 16 Pfd. bleibt vier bis fünf Tage im Salze. Bei hoher Temperatur bleibt der südholländische Käse, entgegengesetzt den nordholländischen Käsearten, länger im Salze stehen.

Wenn die Käse genug gesalzen sind, werden sie mit heißem Wasser rein abgewaschen und in der Käsekammer auf trocknen reinen Gerüsten täglich gewendet.

Etwa sich zeigende zerfließliche und schleimige Stellen werden durch erneutes Waschen mit heißem Wasser entfernt. Die Käsekammer wird am Tage gut geschlossen gehalten, am Abend geöffnet, um einen kühlen Luftzug durch dieselbe streichen zu lassen, starker Luftzug jedoch möglichst vermieden, weil davon die Käse aufspringen und bersten. Der Süßmilchkäse ist schon im Alter von vier Wochen reif, wenn er nicht zu stark gesalzen war, was bei den zum schnellen Verbrauch bestimmten Käsen niemals geschieht.

Sorgfältig wird beim täglichen Wenden der Käse auf die Entstehung von Käsemilben geachtet, solche Stellen ausgehöhlt, gewaschen und mit anderem Käse zugestopft; hilft diese Procedur noch nicht, so streut man in die Löcher gestoßenen Pfeffer. Große Löcher werden mit Buchweizenmehl ausgestreut, wonach sie sehr schnell trocknen.

Das Aufblähen und Bersten der Käse, welches wohl bei großer Hitze vorkommt, verhindert man durch Legen der Käse auf kühles Steinpflaster und Durchstechen mit Stricknadeln. Durch Bestreichen mit Bier oder Essig, in welchem Safran weichte, bekommen die Käse nicht nur eine schöne Farbe, sondern werden auch vor Maden bewahrt.

Limburger-Käse werden aus süßer unabgerahmter oder abgerahmter Milch gewonnen, im Winter fast nur aus abgerahmter, sie haben im Zustande der Reife eine äußerst zarte weiche Consistenz, weil die zu ihrer Bereitung dienende Käsemasse durchaus keiner Pressung unterliegt und in dem lockeren Zustande eine sehr energische Gährung erfährt.

Die Milch wird immer im süßen Zustande gelabt, die geronnene Masse, welche für einen fetten Käse 9 Pfd., für einen mageren 6 Pfd. beträgt, mittelst eines hölzernen Messers zur besseren Trennung der Molken kreuzweise durchschnitten und nach einiger Ruhe mit einer durchlöcherten kleinen Kelle in die Formen geschöpft. Die Formen werden aus kleinen Brettchen, die vor dem jedesmaligen Gebrauch ausgekocht werden müssen, zusammengestellt, sind 6 Quadratzoll groß und am Boden und den Seitenwänden zum Abfließen der Molken durchlöchert. Die Käse werden nach einer Stunde in der Form umgekehrt und im Keller auf Näpfe gestellt, in denen sich die abfließenden Molken sammeln. Sind sie dort genug erhärtet, so werden sie auf allen Seiten gleichmäßig mit Salz eingerieben und auf strohbelegte Horden, die fetten in eine luftige Kammer, die mageren zum Austrocknen auf einen Boden gebracht und alle zwei oder drei Tage mit Bier oder Wasser gewaschen.

Auch die mageren Käse werden durch und durch gelb und weich, dürfen aber nur schwach gesalzen sein.

Schweizer-Käse. In den Dorfkäsereien der Schweiz wird der Käse auf folgende Weise bereitet (Hamm's Agron. Zeitung 1859, S. 452):

Die Milch wird vom Euter der Kuh weg in die Käsehütte gebracht und dort durch einen großen hölzernen Trichter, die „Volle" genannt, in das große kupferne Käsekessen geschüttet. In dem Trichter befinden sich einige Stengel von Equisetum palustre, um die in der Milch befindlichen Unreinigkeiten zurückzuhalten. Das Käsekessen hängt an einem drehbaren starken Wendelbaum und kann leicht über das Feuer geschoben und von ihm entfernt werden. Die Milch wird gelinde erwärmt und mit Lab versetzt, bis sie geronnen. Nun nimmt der Senn eine breite flache ausgehöhlte Kelle, schält von oben eine dünne Schicht nach der anderen ab, legt sie im Kessen einen Augenblick beiseite, dringt immer tiefer hinein und rührt thätig um, bis die geronnene Milch, der „Dicketen", vollständig gebrochen ist, das heißt in kleinen lockeren Flocken in den Molken, „der Sirte", umherschwimmt. Das Zurückschlagen der oberen fetten Schichten geschieht deshalb, weil sie sich nach dem Brechen leichter und gleichmäßiger mit der übrigen Masse vermengen lassen. Während des Brechens und Dickens war das Feuer unter dem Käsekessen gedämpft, wird nun aber wieder angezündet; der Senn nimmt den Käsebrecher, ein kleines abgeschältes, mit Quirlen von abgestutzten Aesten versehenes Tännchen, und schwingt dasselbe unablässig im Kessen hin und her. Unter beständigem Umrühren wird der Käse vorsichtig erwärmt, bis die Flocken zäher und fester geworden sind, das Kessen dann vom Feuer geschoben und der auf den Boden gesunkene Käse in der Sirte zusammengeballt und tüchtig geknetet. Dann nimmt der Senn ein großes dünnes Tuch und fährt mit demselben sachte, die Zipfel fest niederdrückend, über den Boden des Kessens und fängt so die Käsetheilchen, wie in einem Netze. Das Tuch wird an den Zipfeln zusammengenommen und der Senn hebt es aus der Sirte auf ein mit Rinnen versehenes Brett, wo ein großer Theil der Sirte abläuft. Hier wird ferner das Tuch um die Käsemasse fest angezogen, jede Runzel und Falte geglättet, in einen hölzernen Reif, das Käsegerb, gedrückt, eine Käsebleche darüber gelegt und einige Stunden unter eine kräftige Käsepresse geschoben. Die Sirte träufelt hier ab und der Käse bekommt unter dem gleichmäßigen Druck der Presse die bekannte Form.

Nachmittags wird der Morgenkäse umgekehrt und gewöhnlich schon jetzt das Tuch entfernt; der zwischen Käsegerb und Deckel herausgetriebene dünne Käsestreifen abgeschnitten und entweder gegessen oder zur Bereitung von gutem Zieger aufgespart, und der Käse, welcher in der Presse verbleibt, bis ihn sein Nachfolger verdrängt, gesalzen. Er wird von der Presse in den Speicher gebracht, dort alle Tage mit Wasser sauber abgewaschen und von Neuem gesalzen. Diese Behandlung wird ein bis zwei Jahre fortgesetzt, wo der Käse zum Versand fertig ist.

Auf ganz gleiche Weise wird auch der **magere Käse** bereitet, nur mit dem Unterschiede, daß bei diesem die Milch 2 bis 3 Tage im Milchgaden aufbewahrt und vor der Käsebereitung abgerahmt wird. Für halbfetten Käse stellt man die Abendmilch ebenfalls ins Milchgaden, rahmt sie am Morgen ab, schüttet die blaue Milch zuerst in das Kessen, erwärmt sie gelinde und bringt dann die unabgerahmte Morgenmilch, vom Euter weg, hinzu.

Die Sirte, welche von ihrer grünlichen Farbe nach und nach wieder weißer wird, wird über das Feuer geschoben und tüchtig erwärmt, dabei scheiden sich die

in ihr noch enthaltenen Fetttheilchen an der Oberfläche als weißer lockerer Schaum „Vorbruch" aus. Dieser Vorbruch wird mit einem Schöpflöffel gesammelt und in den kühlen Milchkeller gestellt. Dort scheidet er sich in zwei Schichten, in die obere fettreiche und die untere noch caseïnhaltige, die Käsemilch. Aus dem Vorbruch wird durch Buttern eine Butter gewonnen, welche, wenngleich nicht von derselben Güte als die Rahmbutter, dennoch sehr wohl zu verwerthen ist.

Nach Abscheidung des Vorbruches wird die Käsemilch zum Sieden erhitzt und dann alte sauer gewordene Schotte hinzugefügt. Bald steigen eine Menge Flocken auf die Oberfläche der jetzt vollkommen klaren Flüssigkeit — der Zieger. Diese Ziegertheile werden vom Senn während der Ausscheidung mit einer durchlöcherten großen Kelle abgenommen, auf ein Tuch geworfen, abgepreßt und entweder frisch verkauft oder, in kleine runde Ballen gedrückt, im Rauche gedörrt.

Die von der Ziegerbereitung überbleibende Schotte dient entweder zum Schweinefutter oder wird in holzreichen Gegenden zur Gewinnung von Milchzucker verdampft.

Der Saanen-Käse wird hauptsächlich im Berner Oberlande fabricirt und unterscheidet sich von dem eben beschriebenen nur durch seine kleinere Form. Da er gleich von vorn herein mit der nöthigen Menge Salz versehen wird, so ist seine Bereitung weniger mühevoll. Man findet ihn daher in allen wohlhabenderen Familien, die einen wahren Stolz in das Alter des bei gewissen Feierlichkeiten aufgetragenen Käses setzen. Man trifft nicht selten Käse von fünfzig Jahren und darüber.

Der Schabzieger- oder Glarner-Käse, auch Kräuter-Käse genannt, wird aus der Milch nicht durch Lab, sondern durch sogenannten Sauer (Milchessig) abgeschieden. Sobald derselbe aus der Sirte herausgezogen ist, werden ihm verschiedene äußerst fein zerhackte Kräuter nebst einer tüchtigen Portion Salz beigemengt, dann wird er in ein Modell gepreßt, welches ihm die bekannte Form eines abgestumpften Kegels giebt. Sein Geschmack steigt mit dem Alter, welches ihn zudem hart, spröde und zum Pulvern auf dem Reibeisen geeigneter macht.

Die Emmenthaler-Käse werden häufig in einer Größe von 200 bis 280 Pfd. fabricirt. Je jünger diese Käse sind, desto weicher sind sie, mit dieser jugendlichen Weichheit ist jedoch eine gewisse Zähigkeit verbunden, welche sich erst nach und nach verliert. Im mittleren Alter werden sie ziemlich fest, gegen das Ende des Reifens kehrt die Mürbe ohne die Zähigkeit wieder und die Weichheit geht in eine gewisse Teigigkeit über, welche sich bei der angenehmen Fäulniß selbst auf die sonst harte Rinde ausdehnt. Einer der wichtigsten Punkte zur Beurtheilung der Qualität ist neben dem Grade der Weichheit die Löcherung. Die Löcher dürfen nicht zu nahe an einander liegen und den Durchmesser von 2 bis 3 Linien nicht übersteigen. Die Farbe des Emmenthalers ist weißlich, bei größerem Alter gelb, manchmal findet man röthliche oder blaue Flecke darin, welche dem Käse nicht allein ein übles Aussehen, Geruch und Geschmack verleihen, sondern ihn fast regelmäßig als falschen Emmenthaler kennzeichnen.

In der Schweiz wird die Milchwirthschaft und die Käsebereitung in sehr vielen Fällen von Gesellschaften betrieben. Die Pflichten der Mitglieder von solchen Gesellschaften sind oft sehr strenge und ihre Befolgung wird sehr genau gehandhabt.

Die Statuten der Gesellschaft zur Milchwirthschaft und Käsebereitung im Canton Waadt sind z. B. folgende:

Jedes Mitglied darf nur reine, unvermischte Kuhmilch zur Käserei bringen. Handelt ein Mitglied dagegen, so wird es wenigstens auf ein Jahr suspendirt. Die frisch gemolkene Milch muß zur bestimmten Stunde in ganz reinen Gefäßen zur Käserei gebracht werden. Erst acht Tage nach dem Kalben darf die Milch zum Käse verwendet werden; unter keiner Bedingung Milch von einer kranken Kuh. Die Milch wird nur dann berechnet, wenn sie dem Käser selbst abgeliefert wird. Kein Mitglied darf seine Milch in Gesellschaft von Fremden bringen und sie auf seine Rechnung einschreiben lassen; ebenso dürfen nicht mehrere Mitglieder ihre Milch zusammengeschüttet bringen. Die Mitglieder müssen die Milch bis zum Alptreiben oder Schließen des Etablissements einliefern. Ein jedes Mitglied haftet für seinen Antheil für den Unterhalt der Fonds, Mobilien und Immobilien der Gesellschaft.

Italienische Käse. Der Strachino-Käse ist ein sehr feiner fetter oder überfetter Käse und wird in Oberitalien in der Gegend von Brescia, bei Mailand, in Kasaretto, vorzüglich aber in Goronzola, zwischen Mailand und Bergamo bereitet.

Im größeren Theil des Jahres bereiten die Käser den halbfetten Parmesan-Käse, im September und October aber, wo die großen Schwyzerkühe gekalbt haben und bei dem trefflichen Futter sehr reichlich Milch geben, den Strachino.

Beider Bereitungsweise ist ziemlich dieselbe, zum guten Gerathen ist auf folgende Punkte mit der größten Sorgfalt zu achten:

I. Richtiger Labzusatz. Auf 36 Pfd. Milch oder zur Gewinnung von 4 Pfd. Käse rechnet man ein Quentchen Labpulver mit $^1/_2$ Pfd. Wasser angerührt. Zur Darstellung des Labpulvers werden die getrockneten, von Fett vollständig befreiten Labmagen mit Gewürzen, Kochsalz, Pfeffer, Gewürznelken und Safran bestreut, mit Molkenessig durchgeknetet, gut getrocknet und zerrieben.

II. Innehalten einer mäßigen Temperatur beim Laben. Bei der Gewinnung von fettem Käse wird die Milch kuhwarm, von überfettem nach vorherigem Erwärmen auf 24° R. gelabt. Durch Laben bei höherer Temperatur wird der Käse leicht zähe.

III. Schnelles Bringen in eine erhöhte Temperatur nach Entfernung der Molken, um möglichst viel Wasser zu verdunsten, da der Käse nicht gepreßt wird. Ohne diese höhere Temperatur würde der Käse wie der Limburger schnell reifen und zerfließen.

IV. Niedrige Temperatur im Käsekeller zu seiner Conservirung, die übrigens in Italien schwer zu er-

reichen ist; über ein Jahr alter Käse verliert die Feinheit des Geschmacks und läuft Gefahr bitter zu werden.

Vollständig irrig ist die Ansicht, daß Strachino und Parmesan aus Stuten- und Eselsmilch bereitet werde.

Zu Scanno in den Abruzzen wird ein Schafkäse bereitet, der, von eigenthümlichem, besonders pikantem Geschmack, in Italien sehr beliebt ist.

Nachdem man die Schafmilch hat gerinnen lassen und aus dem Geronnenen Käsestücke geformt hat, bestreut man sie mit Salz; wenn man annehmen kann, daß sich die Käse nach dem Salzen in guter Consistenz befinden, wäscht man jedes einzelne Stück mit heißem Wasser, schabt mit einem stumpfen Messer oder einem Stück Fischbein alle Unreinigkeiten ab und trocknet sie mit Leinwandtüchern sauber ab. Sodann bereitet man eine Beize von fein pulverisirtem Ruß und Eisenvitriol, im Verhältniß von 1 Hectogramm ($6\frac{1}{2}$ Loth) Eisenvitriol auf 40 Liter Rußwasser. In dieser Lösung läßt man die Käse 24 Stunden liegen und wendet sie innerhalb der Zeit zwei Mal um. Dann nimmt man sie heraus und legt sie auf Buchenbretter in eine trockne luftige Kammer. Der Käse bekommt äußerlich dadurch ein intensiv schwarz glänzendes Aussehen, während er im Innern eine schön gelbe, poröse, feste Masse zeigt. Für 100 Kilogr. von diesen Käsen werden 125 bis 130 Frcs. bezahlt. *M. Märcker.*

Kautschuk und Gutta-Percha.

Kautschuk. Kautschuk ist ein Product des Pflanzenorganismus, das sich bei sehr vielen Familien mit anderen festen und flüssigen Körpern als eine milchartige dickliche Flüssigkeit, Milchsaft, in eigenthümlichen Gefäßen, Milchsaftgefäßen, absondert, der beim Verletzen dieser Gefäße austritt und beim Eintrocknen nebst den anderen vorhandenen festen Stoffen hinterbleibt. Doch nicht bei allen Pflanzen, die Milchsaft führen, bleibt beim Eintrocknen desselben Kautschuk zurück, bei vielen sind es Harze oder Gemenge von Harzen und Gummi, die sogenannten Gummiharze, bei anderen auch wohl wachsartige Körper; bei vielen ihrer arzneilichen Wirkung wegen angewendeten Pflanzen sind die wirksamen Bestandtheile in den Milchsäften enthalten und die beim Eintrocknen derselben hinterbleibenden Massen sind daher sehr geschätzte Arzneimittel, wie z. B. Opium.

Geschichtliches. Der Kautschuk kam zuerst im Anfang des vorigen Jahrhunderts in Form von Flaschen und Beuteln zu uns, war aber weder seiner Natur, noch seiner Abstammung nach bekannt; de la Condamine gab 1735 zuerst an, daß er der eingetrocknete Milchsaft eines Baumes sei. Fresneau entdeckte diesen Baum 1751 in Cayenne und machte weitere Mittheilungen darüber; später wurden in Amerika und Asien viele Pflanzen aufgefunden, deren Milchsäfte beim Eintrocknen ein dem Kautschuk durchaus gleiches Product gaben. Mit der Erkenntniß der vielen vortrefflichen Eigenschaften des Kautschuks wuchs seine Anwendung, die anfangs fast nur auf das Auslöschen von Bleifederstrichen beschränkt war; nicht zufrieden mit den Eigenschaften desselben im reinen Zustande, suchte man ihm neue beizulegen durch Zusatz anderer Stoffe der verschiedensten Art; die Versuche glückten, der vulcanisirte, der hornisirte Kautschuk wurden erfunden, so daß er jetzt so wichtig ist, daß es kaum einen Zweig der Technik giebt, in dem er nicht Anwendung findet. Hancock, Goodyear, Newton, Aubert, Gerard u. A. machten sich verdient um seine Einführung in die Praxis, Faraday, Payen, Bouchardat u. s. w. suchten seine chemischen und physikalischen Verhältnisse zu erforschen.

Vorkommen. Der Kautschuk, welcher sich nach Schleiden in allen milchsaftführenden Pflanzen findet, wenn auch in sehr vielen nur in sehr geringer Menge, kommt aber nur in wenigen in so bedeutender Menge vor, daß sie zur Gewinnung von Kautschuk dienen können; besonders kautschukreiche Pflanzen sind: Aus der Familie der Artocarpeen: Castilloa elastica *Cerv.* in Mexico, Cecropia peltata *L.* in Süd-Amerika, Ficus-Arten, besonders F. elastica *Roxb.* in Ostindien; aus der Familie der Apocyneen: Urceola elastica *Roxb.* auf Borneo und Sumatra, Vahea gummifera *Poir.* auf Madagascar, Hancornia speciosa *Gom.* in Brasilien; aus der Familie der Euphorbiaceen: Siphonia elastica *Pers.* (Hevea guyanensis *Aubl.*) in Süd-Amerika. Außer diesen dienen noch viele andere zur Kautschukgewinnung, aber nicht in so ausgedehntem Maße. Einige der angeführten Pflanzen kommen in enormen Mengen vor; nach Brockedon wächst Ficus elastica in Ostindien in der Provinz Assam auf einem Terrain von 1000 engl. Quadratmeilen, und er hat berechnet, daß in einem Walde bei Forezepoor im Districte Chardwar in Assam auf einem Raume von 30 engl. Meilen Länge und 8 engl. Meilen Breite 43240 Bäume vorkommen; nach Veitch kommt sie im Districte Naudwar in gleicher Menge vor. Nach Griffith wächst sie einzeln oder in Gruppen von 2 bis 3 Bäumen, sie ist in den Waldungen der größte und schattigste Baum und kann schon in mehren Meilen Entfernung durch das malerische Ansehen in Folge der dichten hohen Krone von den übrigen Bäumen leicht unterschieden werden; er hat einen Stamm gemessen, der bei 100 Fuß Höhe 74 Fuß Umfang, mit Einschluß der den Stamm umgebenden Luftwurzeln 120 Fuß Umfang hatte, die beschattete Bodenfläche hatte einen Umfang von 610 Fuß. Urceola elastica findet sich in gleicher Merge auf den indischen Inseln; nach Brocke-

don wächst sie so rasch, daß ein Baum in einer Zeit von fünf Jahren 200 Fuß Höhe und 20 bis 30 Zoll Durchmesser erreicht, wobei sie in einem Jahre 50 bis 60 Pfd. Kautschuk producirt. Siphonia elastica, die in großer Menge in den großen Ebenen am Amazonenstrom und seinen Nebenflüssen wächst, erreicht ebenfalls bedeutende Dimensionen, bei einer Höhe von 60 bis 70 Fuß oft einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Fuß. Die bei dem allerdings bedeutenden Verbrauch von Kautschuk gehegte Furcht vor Mangel daran scheint also ziemlich grundlos; Amerika und Ostindien sind bis jetzt fast die einzigen Productionsländer, aber auch in Afrika fängt man jetzt an, denselben zu gewinnen; der dort producirte Kautschuk kann hinsichtlich der Qualität mit dem amerikanischen und ostindischen noch nicht concurriren, wird aber bei verbesserten Gewinnungsmethoden ebenso gut verwendbar sein.

Die Milchsaftgefäße, in denen der kautschukhaltige Milchsaft sich bildet und ansammelt, durchziehen die ganze Pflanze, bei einigen als ein zusammenhängendes System, bei anderen nicht; bei einigen die Gefäße begleitend, in allen Theilen, bei anderen nur in der Rinde. Ihre Bedeutung für den Haushalt der Natur ist noch nicht bekannt; C. H. Schulz will in ihnen eine der Blutbewegung bei den Thieren ähnliche Circulation beobachtet haben, Trécul erklärt sie sogar für ein venöses, die Gefäße für ein arterielles Circulationssystem, eine von anderen Forschern durchaus nicht getheilte Annahme, gegen die auch sehr gewichtige Thatsachen sprechen. Zur Zeit der Blüthe fließt aus Einschnitten in den Stamm fast gar kein Milchsaft, reichlich dagegen aus Einschnitten in die blühenden Rispen; man pausirt daher während dieser Zeit mit der Saftgewinnung.

Milchsaft zur Kautschukbereitung. Der Milchsaft tritt bei Verletzung der Gefäße aus als eine trübe, milchähnliche Flüssigkeit, welche wie die thierische Milch die Butter, den Kautschuk sehr fein vertheilt, in Form kleiner Tröpfchen enthält, die bei längerem ruhigen Stehen obenauf kommen und sich hier als eine rahmartige Schicht ansammeln. An der Luft wird der frische Saft sauer, er gerinnt wie Milch; nach Johnson hält er sich unverändert, wenn er, mit $\frac{1}{16}$ Th. Ammoniaklösung vermischt, in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird; Boussingault konnte dagegen aus mexicanischem Safte allen Kautschuk durch Zusatz von Ammoniaklösung ausfällen. Adriani untersuchte den frisch ausfließenden Saft von Ficus elastica und fand ihn von saurer Reaction, in den oberen Theilen der Pflanze ärmer an festen Bestandtheilen, als in den unteren; der von einer 8 Fuß hohen Pflanze aus der durchschnittenen Endknospe ausfließende Saft enthielt 17,7 Proc. feste Bestandtheile, dicht unter derselben gesammelt 20,98 Proc., aus einem Blattstiele einen Fuß über der Erde 25,15 Proc.; den Saft aus der Endknospe fand er folgendermaßen zusammengesetzt:

	In 100 Th.
Wasser	82,30
Kautschuk	9,57
In Alkohol, nicht in Aether lösliches Harz	1,58
Magnesiasalz einer organischen Säure	0,36
In Wasser unlösliche Substanz	2,18
Kalk- und Natronsalze	Spuren.

Nach Nees v. Esenbeck und Clamor Marquart enthält nur der Stamm von Ficus elastica Kautschuk, Blätter und Zweige dagegen Viscin, das nach ihnen später in Kautschuk übergeht.

Faraday untersuchte einen aus Amerika importirten Kautschuksaft, der folgende Eigenschaften zeigte: Er war mit einer dünnen Haut von erhärtetem Kautschuk bedeckt, hatte eine dickliche, rahmähnliche Consistenz, war blaßgelb gefärbt, roch säuerlich faulig; beim Erhitzen wurde das Eiweiß coagulirt, das den Kautschuk mit einschloß; in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, trocknete er ein mit Hinterlassung von 45 Proc. Kautschuk; durch Wasserzusatz wurde er nicht verändert. Sein specifisches Gewicht war = 1,0117 und er enthielt:

	In 100 Th.
Kautschuk	31,7
Pflanzeneiweiß	1,9
Bitteren stickstoffhaltigen Stoff	7,1
In Wasser und Alkohol unlösliche Substanzen	2,9
Wasser	56,4

Ure fand dagegen in zwei anderen Proben kein Eiweiß und 20, resp. 37 Proc. Kautschuk und 4 Proc. Bitterstoff.

Die Gewinnung des Milchsaftes war früher ein reines Raubsystem, wie es später auch bei der Gutta-Percha-Gewinnung befolgt wurde; die ganzen Bäume wurden einfach umgehauen und der ausfließende Milchsaft aufgefangen, mit einem Male also das Resultat einer längeren Wachsthumsperiode und eine Quelle für die Zukunft zerstört. Jetzt verfährt man rationeller. Nach Weddel ist die Gewinnung, wie er sie selbst in Brasilien gesehen, folgende: Man formt aus Thon eine Art Kapsel von der Form eines Schwalbennestes, klebt sie an den Baum und schlägt unmittelbar darüber mit einer Spitzhacke ein Loch in die Rinde, aus dem dann der Saft ausfließt und sich in der Kapsel ansammelt. Während der Zeit wird dieselbe Operation an anderen Bäumen ausgeführt, dann wird der Saft der Reihe nach ausgeschöpft, in ein Sammelgefäß gethan und später verarbeitet; im Laufe eines Morgens liefert jeder Baum etwa 1 Liter Saft, da aber dieselbe Operation während der trocknen Jahreszeit von Anfang April bis Anfang November täglich wiederholt wird, so ist das Quantum, das ein Baum liefert, doch ein ziemlich bedeutendes; im folgenden Jahre wird die Saftgewinnung fortgesetzt. Nach Coutier wird der Stamm bis auf das Holz eingeschnitten und der ausfließende Milchsaft in Vertiefungen, die man am Grunde des Stammes in die Erde gemacht und mit den breiten Blättern von Phrynium capitatum ausgelegt hat, aufgefangen. Ficus elastica wird in dieser Art behandelt und soll bei einer Operation etwa 42 Pfd. Saft liefern, kann dann aber erst nach 14 Tagen Ruhe eine gleiche Menge liefern.

Aus dem Safte wird beim Eintrocknen der Kautschuk erhalten. Ure empfahl dagegen, den Saft mit

Wasser verdünnt aufzukochen, wodurch das Eiweiß coagulirt wird und sich mit dem Kautschuk ausscheidet, die ausgeschiedene Masse dann kräftig auszupressen und trocknen zu lassen; doch ist diese Methode nicht im Großen angewendet. Meistens wird der Saft auf Thonformen, Kugeln, Flaschen, Schuhe ꝛc. gestrichen, über rauchendem Flammenfeuer getrocknet, dann ein neuer Ueberzug gegeben u. s. f., bis die Schicht eine Dicke von $\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll erreicht; die Thonform wird dann durch Zerklopfen oder Einweichen in Wasser entfernt. Am Rio Madeira und am Ramos bedient man sich nach Spruce hölzerner Formen, trocknet die mit dem Milchsaft gemachten Ueberzüge im Rauch der Urucuifrüchte, von Cocos coronata, und entfernt schließlich die Form durch Aufschneiden des Kautschuküberzuges; früher trocknete man dort den Saft in viereckigen hölzernen Kästen, hat aber diese Methode aufgegeben, da das Trocknen sehr lange dauert und der Kautschuk außerdem in dünne Platten zerschnitten und zur Entfernung von eingeschlossener Luft und Feuchtigkeit gepreßt werden mußte. In San Salvador gewinnt man ihn in der Art, daß man den rohen Saft mit dem doppelten Gewicht Wasser versetzt und 24 Stunden stehen läßt; der Kautschuk kommt als rahmartige Schicht obenauf, das unterstehende Wasser wird abgelassen, wieder neues Wasser zugegeben und so weiter ausgewaschen, bis das anfangs bräunliche, schmutzige Wasser klar abläuft; dann wird auf 1 Ctnr. des rohen Saftes eine Auflösung von 1 Unze Alaun in einer halben Flasche voll Wasser zugesetzt, wodurch der Kautschuk abgeschieden wird, den man dann durchknetet und austrocknet. In Ostindien läßt man den Saft an der Luft eintrocknen; hierbei muß er aber vor der Einwirkung directen Sonnenlichtes geschützt werden, welches oft eine Zersetzung bewirkt, so daß der Kautschuk schwarz und schmierig wird; der afrikanische ist oft in dieser Art verändert.

Kautschuksorten des Handels. Man unterscheidet im Handel:

1) Para-Kautschuk, in verschiedenen Formen: a) in kugeligen Flaschen von etwa 5 Zoll äußerem und etwa 1 bis 2 Zoll innerem Durchmesser, also bis zu etwa 2 Zoll Wandstärke, außen dunkel, innen meist etwas heller, in dünnen Schichten durchscheinend; er ist ziemlich rein, enthält aber zuweilen fremde Stoffe, die betrügerischer Weise beim Eintrocknen zwischen die einzelnen Schichten gebracht wurden; Adriani fand das specifische Gewicht = 0,945 bei 20°. b) in runden Scheiben von etwa 2 Zoll Dicke und 8 Zoll Durchmesser, vielleicht durch Zusammendrücken aufgeschnittener Kugeln dargestellt; er ist dem vorigen fast ganz gleich. c) Speckgummi, in großen 2 bis 3 Zoll dicken Tafeln, etwa 2 Fuß im Quadrat, die durch Eintrocknenlassen in flachen Gruben oder wahrscheinlicher durch Aufschneiden großer cylindrischer Flaschen erhalten werden; es ist außen rauh, fast schwarz, innen heller, bis weiß, vollständig undurchsichtig, porös und riecht meist unangenehm; Adriani fand das specifische Gewicht = 0,963 bei 20°, auch enthielt es 0,48 Proc. Asche.

2) Kautschuk von Carthagena; er bildet meist große, bis über 1 Ctnr. schwere Klumpen, die vielleicht durch Zusammenpressen dünner Platten gebildet werden; er ist auf dem Querschnitt fast schwarz.

3) Ostindischer Kautschuk; kommt vor in unregelmäßigen Blöcken, die ein Conglomerat dunkler und heller zusammengekneteter Stücke sind und oft fremde Körper, Rinden- und Erdetheile, selbst Steine einschließen. Seine Elasticität und Festigkeit sind geringer als beim Para-Kautschuk, er ist deshalb auch weniger geschätzt.

Seit einigen Jahren kommt auch wohl der reine Kautschuksaft in den Handel, doch nicht in solcher Menge, daß die Technik ihn zur Anwendung ziehen könnte; Norris in Newyork hat ihn zur Darstellung wasserdichter Zeuge empfohlen (s. unten).

Faraday hat aus rohem Saft einen reinen Kautschuk dargestellt durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, wobei er Kochsalz oder Salzsäure zusetzte, welche die Trennung des Kautschuks von dem Wasser beschleunigen. Nach vollständigem Auswaschen erhielt er eine rahmartige Flüssigkeit, aus der beim Eintrocknen die die einzelnen Kautschuktröpfchen umgebende und sie von einander trennende Feuchtigkeit verdunstete; die Masse bildete bald eine durchscheinende Haut, die nach völligem Austrocknen durchsichtig, farblos, in dicken Schichten gelblich war, in ihren Eigenschaften dem rohen Kautschuk vollkommen glich.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Kautschuks. Der rohe Kautschuk enthält noch andere Stoffe aus dem Milchsafte und zwar in sehr wechselnder Menge; Payen fand in verschiedenen Sorten durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel: 30 bis 70 Proc. leicht löslichen dehnbaren klebenden Kautschuk, einen zähen elastischen wenig löslichen Bestandtheil, der den größten Theil des Restes ausmachte, ferner fettartige Materie, ätherisches Oel, braun-gelben Farbstoff, einen stickstoffhaltigen, in Wasser und Alkohol löslichen Stoff und Feuchtigkeit, in Speckgummi 18 bis 26 Proc. Kautschuk ist je nach der Methode der Darstellung mehr oder weniger dunkel gefärbt, der Para-Kautschuk durch den beigemengten Ruß in Folge des Trocknens in Rauch stärker, als der ostindische, in dicken Stücken undurchsichtig, an den Kanten und in dünnen Schichten durchscheinend; äußerst dünne Schichten, wie sie durch starkes Aufblasen von dünnen Blättern erhalten werden, zeigen im Polarisationsinstrumente ein bestimmtes System von Farben, ähnlich gekühltem Glase. Zarte Querschnitte zeigen unter dem Mikroskope eine große Menge von Poren, die das Innere durchziehen und oft mit einander in Verbindung stehen. Kautschuk besitzt vollkommene Elasticität, läßt sich in jeder Richtung gleichmäßig und gleich stark ausziehen, zeigt dabei eine durchaus gleichmäßige Textur und nimmt beim Nachlaß des Zuges die ursprüngliche Form wieder an; setzt man ihn im ausgedehnten Zustande aber starker Kälte aus, so behält er diese künstliche Länge bei, auch bei gewöhnlicher Temperatur, bekommt aber beim Erwärmen seine vollständige Elasticität wieder. Ure fand in diesen beiden Zuständen das specifische Gewicht verschieden, bei dem durch Kälte der Elasticität beraubten

war es = 0,9487, bei dem wieder elastisch gemachten = 0,9259. Wird umgekehrt ausgedehnter Kautschuk auf 115° erhitzt und dann der Kälte ausgesetzt, so zieht er sich nicht wieder zusammen, verhält sich aber sonst ganz wie normaler Kautschuk, so daß dieselbe Operation wiederholt werden kann. Zwei für die Technik höchst wichtige Eigenschaften (s. Kautschukfäden). In der Kälte wird der Kautschuk fest, hart, ohne sich jedoch brechen lassen zu können; erwärmt wird er wieder elastisch und weich, um so weicher, je mehr er erwärmt wird; frische Schnittflächen haften, wenn sie, ohne berührt zu sein, fest an einander gedrückt werden, mit der ganzen ursprünglichen Kraft eines unverletzten Stückes an einander; vermieden wird dieses Ankleben durch Anwendung befeuchteter Messer oder Schneiden unter Wasser.

Flüssigkeiten und Gase durchdringen ihn je nach dem Grade seiner Ausdehnung und dem Drucke verschieden; während Berzelius ihn für beide undurchdringlich fand, beobachtete Peyron, daß Luft, Wasserstoff, Stickstoffoxydul und Kohlensäure ziemlich leicht diffundirten, und ein Gleiches beobachteten für die beiden ersten Gase neuerdings Aronstein und Sirks; zwei Stunden langes Digeriren in heißem Leinöl machte ihn aber fast ganz, Ueberziehen mit in Theer gelöstem Asphalt vollständig undurchdringlich.

Der reine Kautschuk ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff; Payen hat einen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol gereinigten Kautschuk untersucht und danach entspricht seine Zusammensetzung der Formel C_8H_7, nach Soubeiran $C_{12}H_{10}$, die hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung nur wenig von jener abweicht.

An der Luft erleidet er eine eigenthümliche Veränderung, indem er oberflächlich oxydirt wird; Spiller konnte aus dem Ueberzuge eines wasserdichten Filzes, der durch Ueberziehen eines Baumwollengewebes mit einer Lösung von Kautschuk in Naphtha dargestellt war, nach 6 Jahre langem Aufbewahren mit Benzol eine Substanz ausziehen, die beim Verdunsten der Lösung nicht wie reiner Kautschuk zu einem elastischen Häutchen, sondern zu einem spröden, brüchigen, dem Schellack ähnlichen Harz eintrocknete, das sich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, nicht aber in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Aether löste, unter 100° schmolz und sehr viel Sauerstoff enthielt. Nach Warren de la Rue und Abel zeigt sich dieses Verhalten aber nur beim reinen, nicht beim vulcanisirten Kautschuk.

Kautschuk ist ausgezeichnet durch seine große Indifferenz gegen chemische Agentien; verdünnte Säuren, concentrirte Alkalilaugen greifen ihn weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur an; concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer schwarzen kohligen Masse, concentrirte Salpetersäure färbt ihn anfangs gelb, zersetzt ihn dann unter Bildung von Oxalsäure und einem fettartigen Körper, bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Camphresinsäure; 6 Th. rauchende Salpetersäure geben mit 1 Th. Kautschuk unter Aufbrausen eine Lösung, die durch Wasser flockig gefällt wird. Höchst eigenthümlich wirkt Ammoniak; wird Kautschuk längere Zeit mit Ammoniaklösung digerirt, so geht er wieder in den emulsionsartigen Zustand über und giebt damit eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten reinen Kautschuk hinterläßt.

Geschmolzener Schwefel dringt rasch in Kautschuk ein, wenn dieser längere Zeit der Einwirkung desselben ausgesetzt wird, und er nimmt innerhalb 2 bis 3 Stunden 10 bis 15 Proc. davon auf. Wird der so mit Schwefel imprägnirte Kautschuk oder ein durch Zusammenkneten dargestelltes Gemenge beider einer hohen Temperatur ausgesetzt, so entsteht ein Körper, dessen Eigenschaften von denen des reinen Kautschuks sehr abweichen; je nach der Menge des Schwefels und der Dauer der Hitze sind die Producte verschieden; bei wenig Schwefel und kurzem Erhitzen entsteht der vulcanisirte Kautschuk, bei viel Schwefel und längerem Erhitzen der hornisirte, gehärtete Kautschuk, ersterer bei allen Temperaturen gleich elastisch und weich, letzterer hornhart. Nach neueren Untersuchungen von Seely soll das Licht auf das Gemenge von Kautschuk und Schwefel ebenso verändernd einwirken, als die Wärme.

Weder kaltes noch warmes Wasser löst den Kautschuk, siedendes zieht aus manchen Sorten etwas harzartige Substanz aus; in warmem Wasser wird er sehr weich und schwillt bedeutend an, die dunkeln Stücke werden bedeutend heller, die ganze Masse Lösungsmitteln zugänglicher, längeres Liegen an der Luft stellt aber den normalen Zustand wieder her; helle, undurchsichtige Sorten, z. B. das Speckgummi, verdanken diese Farbe einem Wassergehalte, nach dem Trocknen sind sie durchscheinend und dunkel. Das Aufquellen, die Aufnahme von Flüssigkeiten beruht auf dem Vorhandensein jener oben erwähnten, unter dem Mikroskop sichtbaren Poren. Payen fand bei Versuchen, die er zur Bestimmung der aufgenommenen Feuchtigkeitsmenge anstellte, daß eine dünne Kautschukscheibe bei 30-tägigem Liegen in Wasser 18 bis 26 Proc. Wasser aufnahm, daß bei einer Aufnahme von 18 Proc. ihr Volum um 15,75, ihre Länge um 5 Proc. zunahm; absoluter Alkohol durchdringt den Kautschuk noch rascher, besonders wenn er damit wiederholt zum Sieden erhitzt wird, das Gewicht eines Stückes nahm dabei 18,6, das Volum 9,4, die Länge 4,6 Proc. zu, wobei der Alkohol noch 2 Proc. von dem Kautschuk aufgelöst hatte. In Aether, Terpentinöl und einer Mischung aus 100 Th. Schwefelkohlenstoff und 4 Th. absolutem Alkohol quillt er bis zum 27-fachen Volum auf, in einer Mischung von 6 Vol. wasserfreiem Aether und 1 Vol. absolutem Alkohol bis zum 4-fachen, in rectificirtem Steinkohlentheeröl bis zum 30-fachen Volum.

Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl durchdringen den Kautschuk rasch und machen ihn stark aufquellen, wobei ein Theil sich löst, von dem unlöslichen aber hartnäckig zurückgehalten wird, so daß zum Ausziehen desselben große Mengen des Lösungsmittels nothwendig sind; die relative Menge dieser beiden Bestandtheile variirt von 30 bis 70 Proc.; wasserfreier Aether entzog hellgelbem durchscheinenden Kautschuk 66 Proc., Terpentinöl 49 Proc. einer farblosen Substanz. Der unlösliche Theil ist zähe, wenig klebend, weicher, weniger elastisch und hält den Farbstoff zurück, zeigt unter dem Mikroskop ein netzartiges Gefüge, dessen in

einander gehende Fäden beim Absorbiren von Flüssigkeiten sich ausdehnen, beim Verdunsten derselben wieder zusammenziehen.

Nach Payen löst sich in Schwefelkohlenstoff aufgequollener Kautschuk in Alkohol, in 6 bis 8 Th. auf 100 Th. Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht, wird aus dieser Lösung aber durch Zusatz des doppelten Volums Alkohol wieder niedergeschlagen, wobei er viel Schwefelkohlenstoff und Alkohol einschließt, so daß er sich nachher wieder leicht löst; durch mehrmaliges Fällen und Wiederauflösen kann man ihn frei von Farbstoff und den anderen neben ihm vorkommenden Stoffen in durchsichtiger Lösung erhalten. Parkes empfiehlt als Lösungsmittel die Flüssigkeit, die man erhält, wenn schwefligsaures Gas über Kampher geleitet wird, bis derselbe ganz zergangen ist. In Fetten, flüchtigen und fetten Oelen quillt er ebenfalls bedeutend auf und löst sich in vielen, sehr gut und leicht in dem durch trockne Destillation des Kautschuks erhaltenen Kautschuköl; nach Brettshauer kommt die Wirkung desselben jedoch kaum der eines guten Terpentinöls gleich. Daß nach Booth, Achard und Ure Lavendelöl und Leinöl ihn nicht lösen, gilt höchstens für einige Sorten, in der Regel löst ihn Lavendelöl so gut wie Terpentinöl, Leinöl allerdings nur in der Hitze. Bouchardat hat die Beobachtung gemacht, daß das Terpentinöl durch mehrmalige Destillation bei höherer Temperatur, für sich oder über Ziegelsteine, eine eigenthümliche moleculare Veränderung erleidet, die es weit tauglicher zum Lösen von Kautschuk macht. Bei allen Lösungsmitteln ist auf absolutes Freisein von Wasser zu achten, der Kautschuk wird auch zweckmäßig vor dem Lösen längere Zeit getrocknet, und sehr zu empfehlen ist ein vorhergehendes Kochen mit Sodalösung oder Aetznatronlauge, sorgfältiges Auswaschen und Trocknen.

Die meisten Lösungsmittel lösen ihn, wie schon angegeben, nicht vollständig; wird in höherer Temperatur eine vollständige Lösung des Kautschuks bewirkt, so erleidet er dabei eine Zersetzung, die Lösungen enthalten keinen unveränderten Kautschuk und hinterlassen beim Verdunsten eine Masse von weicherer Consistenz und durchaus anderen Eigenschaften, so daß er auch in dünnen Schichten nur schwierig austrocknet. Manche gemischte Flüssigkeiten lösen ihn dagegen unverändert und hinterlassen ihn beim Verdunsten mit allen seinen ausgezeichneten Eigenschaften, sind deshalb für manche Zweige der Technik von großer Wichtigkeit.

Der Kautschuk schmilzt beim Erhitzen auf 120°, bleibt aber nach dem Erkalten weich und klebrig und trocknet auch in sehr dünnen Schichten erst nach sehr langer Zeit aus; beim Schmelzen verbreitet er einen eigenthümlichen Geruch und brennt, stärker erhitzt, mit stark leuchtender Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert er gasförmige und flüssige Producte, die bei Anwendung unreinen Kautschuks auch kohlensaures Ammoniak enthalten, nach Cloëz und Girard auch schwefel- und chlorhaltige Producte in geringer Menge, erstere in Folge schwefelhaltiger organischer Substanzen, die im Kautschuk enthalten sind, letztere von eingeschlossenen Salzen herrührend.

Das flüssige Destillationsproduct, das Kautschuköl, Kautschucin, ist mehrfach, aber mit verschiedenen Resultaten untersucht; durch fractionirte Destillation läßt es sich zerlegen in:

1) ein sehr leichtflüchtiges Product, nach Himly Eupion, nach Bouchardat Butylen und Kautschen, nach Williams Isopren; 2) ein bei 171° siedendes Product, Kautschin nach Himly; 3) ein über 300° siedendes Oel, Heveen nach Bouchardat.

Eupion, ein Product der trocknen Destillation organischer Körper, wird aus dem Kautschuköl durch wiederholte Destillation der leichtflüchtigsten Theile erhalten; es ist in reinem Zustande eine Flüssigkeit von 0,655 spec. Gewicht, siedet bei 33 bis 47°, riecht angenehm blumenartig, ist geschmacklos, löst sich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, nicht in Wasser, und wird durch concentrirte Schwefelsäure und Aetzkalilauge nicht verändert. Reichenbach, der es in den Producten der trocknen Destillation von Rüböl und den leichter flüchtigen Theilen von Holztheer entdeckte, fand es der Formel C_6H_5 entsprechend zusammengesetzt, die vielleicht besser in $C_{12}H_{10}$ verändert wird.

Butylen und Kautschen werden bei der trocknen Destillation des Kautschuks nach Bouchardat erhalten, wenn man das zur Aufnahme des Destillats bestimmte Gefäß mit zwei in einer Kältemischung abgekühlten Woulf'schen Flaschen verbindet, in denen sich die flüchtigsten Producte ansammeln; schon bei gelindem Erwärmen verdunstet aus dieser Flüssigkeit das Butylen rasch und in Folge der dadurch erzeugten Kälte scheidet sich das Kautschen krystallinisch aus; oder man erwärmt auf 10°, bis das meiste Butylen abdestillirt ist, dann auf 18° und kühlt das dabei übergegangene Kautschen auf — 18° ab, wobei es sich wieder als eine krystallinische Masse ausscheidet, die durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängendem Butylen befreit wird. — Reines Kautschen bildet bei — 18° eine weiße, aus Nadeln bestehende Krystallmasse, die bei — 10° zu einem durchsichtigen Oel schmilzt und bei 14,5° siedet; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und ist nach Bouchardat der Formel C_8H_6 entsprechend zusammengesetzt.

Butylen entsteht, außer bei der trocknen Destillation des Kautschuks, bei der der Fette und bei der Zersetzung des baldriansauren Kalis durch den galvanischen Strom und wird aus den leichtflüchtigsten Producten der trocknen Destillation des Kautschuks nach Bouchardat auf oben angegebene Weise durch Destillation bei — 10°, Abkühlen des Destillats auf — 18° und abermalige Destillation der von dem ausgeschiedenen Kautschen abgegossenen Flüssigkeit rein erhalten. Es ist ein wasserhelles dünnflüssiges Oel, das zwischen — 18° und 0° siedet; sein Dampf ist 27 bis 28 mal so schwer als Wasserstoff und hat bei 15,5° eine Spannung von ungefähr vier Atmosphären; seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_8H_8.

Isopren, von Williams aus dem durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von beigemengten flüchtigen Basen befreiten, mit Wasser gewaschenen und mit Aetzkali wieder getrockneten Destillat durch wiederholte fractionirte Destillation erhalten, ist eine wasser-

helle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 37 bis 38° siedet und der Formel $C_{10}H_8$ entsprechend zusammengesetzt ist. Bei Zutritt der Luft verliert es seine Flüssigkeit, wird klebrig, absorbirt den ozonisirten Sauerstoff in hohem Grade, liefert dann bei der Destillation unverändertes Isopren unter Hinterlassung einer schwammigen elastischen Masse, die Williams der Formel $C_{10}H_8O$ entsprechend zusammengesetzt fand.

Kautschin erhält man nach Himly, indem man den zwischen 140 bis 280° überdestillirenden Theil des Kautschuköls wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, mit Wasser wäscht, dann mit Kalilauge und nachher wieder mit Wasser schüttelt, mit Chlorcalcium trocknet, wieder destillirt und den zwischen 160 und 175° übergehenden Theil mehrmals mit Weglassung der zuerst und der zuletzt übergehenden Menge destillirt, bis der Siedpunkt constant 171° ist. Es ist wasserhell, dünnflüssig, vollständig flüchtig, hat ein spec. Gewicht = 0,842, erstarrt noch nicht bei —39° und ist der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, leicht in absolutem Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen löslich, löst Paraffin, Stearinsäure, Kampher, die meisten Harze, macht den Kautschuk stark aufquellen und löst ihn beim Kochen, um so reichlicher, je mehr Eupion es enthält. An der Luft zersetzt es sich und hinterläßt beim Verdunsten ein Sauerstoff enthaltendes gelbes Harz. Mit Chlor und Brom giebt es dunkel gefärbte, mit Jod eine farblose Verbindung; mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkel, wird dick und scheidet nach 24-stündigem Stehen ein farbloses aufschwimmendes Oel ab, das unreines Eupion zu sein scheint, ein spec. Gewicht = 0,86 hat, bei 203° siedet, dem Steinöl ähnlich riecht und von concentrirter Schwefelsäure beim Kochen wenig verändert wird. Kautschin absorbirt reichlich Gase, besonders Sauerstoff, Kohlensäure, weniger Wasserstoff und Ammoniak. Mit Salzsäure giebt es eine der Formel $C_{20}H_{16} . HCl$ entsprechend zusammengesetzte Verbindung von 0,95 spec. Gew., starkem thymianähnlichen Geruch und widrigem Geschmack. Bei Einwirkung von Chlorgas, beim Kochen mit Chlorgold oder Chlorplatin entsteht Chlorkautschin, ein wasserhelles Oel von starkem Geruch und brennendem Geschmack.

Heveen, der schwerflüchtigste Theil der Destillationsproducte des Kautschuks, ist ein bernsteingelbes Oel, hat ein spec. Gewicht = 0,92 bei 21°, siedet bei 315°, erstarrt in der Kälte nicht, riecht schwach brenzlich, schmeckt scharf, besteht aus 86,11 Proc. Kohlenstoff und 14,02 Proc. Wasserstoff; es löst sich leicht in absolutem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verschluckt reichlich Chlorgas unter Freiwerden von Salzsäure und Bildung einer gelben wachsartigen Masse; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine zähe dunkle Masse und ein farbloses Oel, das bei 228° siedet, angenehm riecht, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, überhaupt große Aehnlichkeit mit Eupion hat.

Gutta-Percha. Diese werthvolle Substanz, mit der man in Europa erst im Jahre 1843 bekannt wurde, ist der eingetrocknete Milchsaft eines Baumes, welcher in den malaiischen Wäldern und auf den Inseln des östlichen Archipelagus wächst. Viele Eigenschaften der Gutta-Percha sind denen des Kautschuks analog, es geht ihr aber die dem Kautschuk eigenthümliche Elasticität ab, dagegen besitzt sie andere Eigenschaften, welche sie zu einer großen Zahl verschiedener Zwecke brauchbar machen, so daß ihre Verarbeitung schon seit der kurzen Periode, während welcher sie auf den europäischen Markt gekommen ist, einen sehr wichtigen Industriezweig hervorgerufen hat.

Geschichtliches. Es scheint, daß die Gutta-Percha schon vor längerer Zeit als Curiosität unter dem Namen Mazer Wood nach England gekommen sei; außerdem kam sie früher einzeln wohl, zu Peitschen u. dgl. verarbeitet, von Ostindien oder China, ohne daß man aber ihre Eigenschaften erkannte oder irgend welchen Werth darauf legte. Das Verdienst der Einführung dieser Substanz in Europa wird von zwei verschiedenen Individuen beansprucht; der eine ist Dr. William Montgomerie, ein Schotte, der einige Jahre Arzt der Residentschaft zu Singapore, auf der malaiischen Halbinsel, war; der andere ist Sir Joze d'Almeida, der dieselbe Niederlassung längere Zeit bewohnt hatte. Der Letztere kam im Anfang des Jahres 1843 nach England und brachte verschiedene Proben der Gutta-Percha mit sich, die er der königlich asiatischen Gesellschaft vorlegte und dafür ein Anerkennungsschreiben dieser Gesellschaft erhielt. Im Allgemeinen scheint indessen die Priorität der Einführung dem Dr. Montgomerie zugeschrieben zu werden, der nicht allein der erste Europäer war, welcher den Werth der Substanz erkannte, sondern auch jedenfalls der Erste war, der sich bemühte, sie in allgemeineren Gebrauch zu bringen. Ehe er seine Aufmerksamkeit darauf richtete, war sie nicht allein den Europäern gänzlich unbekannt, sondern auch die Eingeborenen wußten ihren Werth wenig zu schätzen und benutzten sie nur zur Anfertigung der Handgriffe ihrer Aexte oder als ein Substitut für Horn oder Holz.

Sobald man den Werth der Gutta-Percha erkannt hatte, entstand eine allgemeine Nachfrage danach, sie war plötzlich zu einem neuen werthvollen Handelsartikel geworden, wie am besten aus folgenden Zahlen hervorgeht. Im Jahre 1844 wurden zum ersten Male zum Versuch 2 Ctnr. von Singapore nach Europa geschickt. Im Jahre 1845 stieg der Export von diesem Hafen auf 169 Picul (1 Picul = $133\frac{1}{3}$ engl. Pfd.); 1846 auf 5364 Picul; 1847 auf 9296 Picul; 1848 auf 12000 Picul. Die Gesammtmenge der Gutta-Percha kam nach England, mit Ausnahme von 15 Picul nach Mauritius, 470 Picul nach dem europäischen Continent und 922 Picul nach den Vereinigten Staaten.

Der leichte Absatz der Gutta-Percha reizte den Eifer der Sammler, man fand sie, von Singapore ausgehend, in nördlicher Richtung bis Pinang; in südlicher Richtung an der Ostküste von Sumatra und Java; in östlicher Richtung bis Borneo, von wo sie nicht allein bei Sarawak, sondern auch bei Brune und Pontianak

an der Westküste und bei Reti und Possir an der Ostküste vorkommt. Der starke Begehr nach derselben und das Verlangen eines raschen Verdienstes veranlaßte eine rücksichtslose Zerstörung der Bäume, welche sie lieferten. Man begnügte sich nicht damit, die Bäume anzuzapfen, wie man es bei der Gewinnung des Kautschuks thut, sondern schlug die ganzen Bäume nieder; man vernichtete ein 50- bis 100-jähriges Wachsthum in einem Augenblicke, schälte die Rinde ab, sammelte den Saft und goß ihn in einen flachen, aus Platanenblättern gebildeten Trog. Man kann sich einen Begriff von den dadurch veranlaßten Verwüstungen machen, welche dazu gehörten, um die großen Massen von Singapore verschiffter Gutta-Percha zu liefern, wenn man erfährt, daß man von einem Baum nicht mehr als durchschnittlich 20 bis 30 Pfd. gewinnt. In den ersten $3\frac{1}{2}$ Jahren wurden daher nicht weniger als 270000 Bäume gefällt. Mit Recht fing man damals an zu fürchten, daß die im Anfang leicht zu beschaffende Gutta-Percha bald nicht mehr aufzutreiben sein würde; dieses würde unzweifelhaft eingetreten sein, wenn nicht die in England etablirte Gutta-Percha-Handelsgesellschaft mit Vorsicht zu Werke gegangen wäre und durch directe Unterstützung der Sammler dahin gestrebt hätte, das Anzapfen der Bäume zu befördern und das Fällen zu verhindern.

Vorkommen im Gutta-Percha-Baum. Einige Jahre nach der Einführung der Gutta-Percha wußte man über die Natur des Baumes, welcher sie liefert, noch nichts. Endlich im Jahre 1847 war Sir W. J. Hooker im Stande, die Pflanze nach einigen von Dr. Orley nach England geschickten Exemplaren in die von Dr. Wright gegründete Gattung Isonandra der Sapotaceen einzureihen; er schlug vor, die Pflanze Isonandra Gutta zu nennen. Der Baum wird nach Orley*) 40 bis 70 Fuß hoch, sein Stamm hat einen Durchmesser von 4 bis 6 Fuß. Er wächst am liebsten im angeschwemmten Lande am Fuße von Hügeln. In seinem Ansehen hat er die größte Aehnlichkeit mit dem Durio Zibethmus *L.* Hooker beschreibt den Baum folgendermaßen**):

Ein vierzig Fuß hoher Baum, aus welchem Milch fließt; die jüngeren Zweige röthlich, reichbehaart; Stiel rund; Blätter abwechelnd, fast lederartig, verkehrt eiförmig, ganzrandig, kurz zugespitzt, an der Basis in einen langen dünnen Stiel auslaufend, fiedrig geadert (mit gedrängten, parallelen, horizontal abstehenden Adern), oben grün, unten goldglänzend. Blüthen winkelständig, in Büscheln, etwas überhängend, gestielt, Stiele sehr kurz, einblüthig. Kelch fast eirund-glockenförmig, tief sechsspaltig, mit zweireihigen, eirunden, stumpfen, fast goldglänzenden Lappen. Krone fast radförmig; mit kurzer, kaum den Kelch überragender Röhre; sechstheiligem Rande, eiförmigen oder elliptischen, abstehenden Lappen. Zwölf Staubgefüße, dem Schlunde der Krone angeheftet, in einer Reihe. Die Staubfäden gleich, fadenförmig, länger als die Kronenlappen. Die Staubbeutel eiförmig, spitzig nach außen. Der Eierstock kugelförmig, etwas weichbehaart, sechsfächerig, alle Fächer ein (?) Ei umschließend; Griffel von der Länge der Staubgefäße, fadenförmig; Narbe stumpf. Frucht von dem bleibenden Kelche unterstützt; harte ei-, fast kugelförmige, sechsfächerige Beeren, von deren Fächern vier keine Frucht ansetzen und undeutlich, zwei aber fruchtbar und einsamig sind. Die Samen sind im inneren Winkel des Fachs angeheftet."

Fig. 997 stellt einen Theil eines Zweiges, die Blätter, die Blume und die Frucht des Gutta-Percha-Baumes dar.

Fig. 997.



Gewinnung. Der die Gutta-Percha enthaltende Milchsaft des Baumes circulirt in Gefäßen, deren Lage durch schwarze, längslaufende Linien auf dem Holz angedeutet wird, zwischen der Rinde und dem holzigen Theil des Stammes. Um den Saft zu erhalten, pflegte man früher, wie schon angedeutet, die ausgewachsenen Bäume nahe an der Wurzel abzuhauen; man machte dann in Entfernungen von 12 bis 18 Zoll ringförmige Einschnitte in die Rinde und stellte eine Cocusnußschale oder ein ähnliches Gefäß darunter, um den Milchsaft, der sofort aus jedem frischen Einschnitt hervorquoll, aufzusammeln. Die Menge des aus jedem so zerstörten Baum gewonnenen Saftes betrug von 5 bis 20 Catties; nimmt man im Durchschnitt 10 Catties an, so müssen zehn Bäume gefällt werden, um einen Picul Gutta zu gewinnen.

Die Eingeborenen haben glücklicherweise jetzt durch die Erfahrung gelernt, daß man den Milchsaft sammeln könne, indem man nur einzelne Einschnitte in den Stamm des lebenden Baumes macht, und daß man auf diese Weise den Baum für spätere ähnliche Anzapfungen erhalten könne. Dieses vortheilhaftere Verfahren

*) Dingler's Journ. 108, 388; Edinb. n. phils. Journ. Jan. 1848.

**) Dingler's Journ. 107, 399; Journ. de Pharm. Jan. 1848; Bell's Pharm. Journ. Oct. 1847.

wird immer mehr eingeführt. Wenn man in Betracht zieht, über welches große Territorium der Baum verbreitet ist und welches Interesse die europäische Industrie an seiner sorgsamen Cultur und Erhaltung hat, so braucht man wohl kaum seine Ausrottung, wozu allerdings ein starker Anfang gemacht war, zu fürchten.

Der Saft coagulirt wenige Minuten nachdem er gesammelt ist; ehe man die rohe Gutta-Percha ganz erhärten läßt, knetet man sie mit den Händen in feste längliche Massen von 7 bis 12 Zoll Länge und 4 bis 5 Zoll Dicke. Dieser Theil der Arbeit wird meistens von Weibern ausgeführt.

Dr. Oxley's Bericht weicht etwas von dem Vorhergehenden ab. Er führt an, der Saft werde, statt daß er gleich coagulire und an Ort und Stelle in Blöcke gebildet werde, in Bambusröhren gesammelt, von den Eingeborenen nach ihren Wohnungen transportirt und dort gekocht, um die wäßrigen Theile zu entfernen und ihn einzudicken. Er fügt indessen hinzu, daß obgleich das Kochen erforderlich sei, wenn der Saft in großen Mengen gesammelt sei, so könne man doch, wenn der Baum frisch verwundet und nur eine geringe Menge Saft ausgeflossen sei, diese sammeln und sie mit der Hand formen, sie würde dann in wenigen Minuten erstarren und ganz das Ansehen der eingekochten Gutta haben. Die scheinbare Verschiedenheit dieser beiden Nachrichten läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß Oxley's Bericht zu einer Zeit geschrieben war, als man noch den ganzen Baum umzuhauen pflegte und so rasch eine große Quantität Saft auf einmal erhielt, welcher ein Einkochen erforderte; während der durch Einschnitte erhaltene Saft schon beim Ausfließen so weit verdunstet, daß nur noch wenig wäßrige Theile zurückbleiben; dieser braucht dann nur noch geknetet zu werden, um das Ganze gleichförmiger zu machen, um zu erstarren, wie Oxley es bei den kleinen Quantitäten Saft beschreibt.

Nach dem Aussehen der rohen im Handel vorkommenden Gutta-Percha zu schließen, kann keine Einkochung des Saftes vorgenommen werden, denn die Blöcke zeigen auf dem Durchschnitt deutlich von einander gesonderte Schichten, die wohl nur durch das allmälige Austrocknen des ausfließenden Saftes gebildet sein können. Wäre der Saft gekocht, so müßte durch die innige Vermischung eine vollkommen homogene Masse zurückbleiben.

Eigenschaften. Die ganz reine Gutta-Percha hat eine grauweiße Farbe; in dem Zustande, wie sie sich im Handel findet, ist ihre Farbe aber röthlichbraun und diese wird durch Theilchen der Rinde des Baumes bewirkt, welche beim Einschneiden des Stammes in den Saft gelangen. Man kann sie leicht im reinem Zustande erhalten, wenn man die rohe oder verarbeitete Gutta-Percha in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löst, die trübe braune Flüssigkeit unter einer Glasglocke filtrirt und sie dann in einer flachen Schale freiwillig verdunsten läßt. Nach dem Austrocknen bleibt in dem Gefäße eine dünne Haut der reinen Gutta-Percha zurück, die man leicht ablösen kann, wenn man das Gefäß einige Minuten lang in kaltes Wasser eintaucht und dieses mit dem Inhalt in Berührung kommen läßt. Der bei Weitem größte Theil der Unreinigkeiten bleibt auf dem Filter zurück.

So gereinigt ist die Gutta-Percha fast weiß, in dünnen Blättern durchscheinend, aber undurchsichtig in dickeren Platten; sie fühlt sich fettig an und hat einen eigenthümlich lederartigen Geruch, der dem des Kautschuks ziemlich ähnlich ist. Ihr specifisches Gewicht ist nach Adriani, nachdem man sie einige Zeit unter Wasser im luftleeren Raume hat stehen lassen, um die eingeschlossene Luft zu entfernen, = 0,999; ohne diese Vorsichtsmaßregel war das spec. Gew. nur 0,728. Eine mechanisch gereinigte und in Blöcke geformte Gutta-Percha hat ein spec. Gew. 0,966. Nach Soubeiran*) ist das spec. Gew. 0,9791. Die durchschnittliche Dichtigkeit der käuflichen Gutta-Percha ist 0,975.

Bei verschiedenartiger Behandlung zeigt die Gutta-Percha ein sehr abweichendes specifisches Gewicht, welches durch eine eigenthümliche Porosität ihrer Structur bedingt wird, wie von Payen**) nachgewiesen wurde. Ein Tropfen einer Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterließ nach dem Verdampfen ein Häutchen, in dem er unter dem Mikroskop zahlreiche Poren und Bläschen entdeckte, die durch Hinzufügung eines Tropfens Wasser noch sichtbarer wurden; das Wasser durchdrang die Masse allmälig, machte das Häutchen undurchsichtig und schien die Poren noch zu vergrößern. Aehnlich verhielt sich eine längere Zeit in Wasser eingetauchtes, durch Verdunsten in der Hitze gewonnenes Häutchen. Aus diesem Verhalten schloß Payen, die gewöhnliche Gutta-Percha sei nur in Folge der zahlreichen mit Luft gefüllten Poren scheinbar leichter als Wasser. Dieses wurde bestätigt, als er erweichte Gutta-Percha unter starkem Druck ausdehnte und die so gewonnenen Bänder sofort unter Wasser in kleine Stücke zerschnitt. Der größte Theil der Stücke sank sogleich zu Boden, ein anderer schwamm eine Zeit lang an der Oberfläche, sog aber bald so viel Wasser ein, daß er auch untersank. Payen erhielt dasselbe Resultat, als er feine, auf verschiedene Weise dargestellte Blätter längere Zeit mit von Luft befreitem Wasser in Berührung ließ, ihre Poren füllten sich allmälig mit Flüssigkeit und sie hörten dann auf zu schwimmen. Die reine Gutta-Percha ist daher schwerer als Wasser. Sie wird ebenfalls, in Folge einer Molecularveränderung, schwerer als Wasser, wenn man sie lange Zeit in Form von dünnen Blättern der Luft aussetzt.

Die Porosität der Gutta-Percha ist so gering, daß ein Durchsickern von Flüssigkeiten durch ihre Substanz kaum wahrnehmbar ist, und sie kann ihrer allgemeinen Anwendbarkeit zu Flaschen und anderen Gefäßen zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten nicht im Wege stehen. Sehr vortheilhaft bedient man sich solcher Gefäße in manchen Industriezweigen, z. B. zur Aufbewahrnng der rohen Salzsäure u. dergl. Die Porosität nimmt ab,

*) Dingler's Journ. 103, 415; Journ. de Pharm. 1847, S. 17.

**) Dingler's Journ. 126, 115; Compt. rend. Jul. 1852; Journ. für prakt. Chemie 57, 152; Liebig's und Kopp's Jahresber. 1852, 643.

je sorgfältiger die Gutta-Percha gereinigt ist; solche Gefäße, die jetzt im Handel zu beziehen sind, sind als fast undurchdringbar zu bezeichnen.

Die Gutta-Percha ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität. Beim Reiben wird sie negativ elektrisch und ist im trocknen Zustande ein ebenso guter Isolator wie Schellack. In dieser Beziehung erleidet die Gutta-Percha durch den Einfluß der Luft, nach Rieß*), eine eigenthümliche Veränderung. Eine sorgfältig gereinigte Platte wird nach einiger Zeit mit einem bläulichen Hauche bedeckt, der nach einigen Jahren die ganze Oberfläche matt graublau färbt und bei 105maliger Vergrößerung als aus sehr feinen weißen Pünktchen zusammengesetzt erscheint. Durch diese Oberflächenänderung bleibt das Isolationsvermögen unverändert, aber die Gutta-Percha wird, mit fast allen Körpern gerieben, stark positiv elektrisch. Reinigt man die eine Seite einer alten Gutta-Percha-Platte mit Aether, worin der Ueberzug sich leicht löst, so besitzt man eine Platte, deren blaue Fläche, mit der Hand, Leinwand, Glas, Bergkrystall, der Fahne einer Feder leicht gerieben, stark positiv und deren braune Fläche mit denselben Reibern stark negativ wird.

An der Luft erleidet die Gutta-Percha eine eigenthümliche Veränderung, die nach W. A. Miller auf einer Absorption von Sauerstoff beruht; Alles, was der Oxydation entgegenwirkt, ist ein gutes Schutzmittel. Am besten hält sie sich ganz unter Wasser getaucht, besonders unter Seewasser. Abwechselndes Befeuchten und Trocknen, namentlich am Sonnenlicht, hat eine schnelle Zerstörung zur Folge, indem Gutta-Percha brüchig, zerreiblich, harzig wird, dabei nimmt sie an Gewicht zu, ebenso an Löslichkeit in Alkohol und verdünnten Alkalilösungen. Die käufliche Gutta-Percha enthält dieses Oxydationsproduct bis zum Betrage von 15 Proc. in Gestalt eines weichen Harzes; ihre Zusammensetzung ist nach Miller:

	In 100 Th.
Reine Gutta	79,70
Weiches Harz	15,10
Vegetabilische Faser	2,18
Feuchtigkeit	2,50
Asche	0,52

Unter dem Einfluß einer verhältnißmäßig sehr gelinden Wärme wird die Gutta-Percha weich und plastisch; dieser Eigenschaft verdankt sie ihre große Anwendbarkeit zu den verschiedensten Zwecken. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Gutta-Percha eine zähe, nicht elastische Substanz. Bei 25° wird sie schon biegsam, bei 48° beginnt sie zu erweichen und läßt sich unter Anwendung eines sehr starken Drucks kneten, zwischen 55 und 60° ist sie so plastisch, daß sie sich zu Röhren, Fäden, Bändern ausziehen und pressen läßt.

Dem Einfluß der meisten Lösungsmittel widersteht die Gutta-Percha vollkommen. Concentrirte Lösungen von Alkalien, alle Salzlösungen, verdünnte Säuren, selbst verdünnte Flußsäure, Wein, Bier u. dergl. üben keine Einwirkung auf sie aus. Sie wird aber in der Kälte rasch von Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe zerstört, beim Kochen damit löst sie sich und liefert bei anhaltendem Kochen Camphresinsäure und Zersetzungsproducte des Eiweiß. Vitriolöl färbt sich in der Kälte in Berührung mit Gutta-Percha allmälig braun, die Gutta-Percha quillt darin auf und bildet eine schleimige Masse. Beim Erwärmen tritt sofort Schwärzung der Säure ein, die Gutta-Percha wird unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Kohle gänzlich zerstört. Concentrirte Salzsäure übt nur einen äußerst geringen Einfluß auf die Gutta-Percha, erst nach langer Zeit bemerkt man eine Veränderung derselben, die sich dadurch äußert, daß sie spröde und brüchig wird. Diese Veränderung bemerkt man beim Gebrauch von Gutta-Percha-Röhren, die man in der Salzsäurefabrikation mit Vortheil als Heber zum Abziehen der Säure gebraucht, meistens erst nach Verlauf eines Jahres, und dann tritt sie auch nur an solchen Stellen auf, die durch häufige Biegung u. dergl. besonders angegriffen werden; schneidet man ein solches Stück heraus und ersetzt es durch ein anderes, so kann man denselben Gegenstand noch lange Zeit benutzen.

Die Gutta-Percha schmilzt bei 120° zu einer dünnen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die einige Zeit lang gekocht werden kann, ohne sich merklich zu färben. Ihre Bestandtheile gruppiren sich dabei auf eine ganz andere Weise, denn die Dämpfe verdichten sich zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder erstarrt und selbst ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Gutta-Percha ist. Es ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch, sie beginnt schon bei niederer Temperatur zu kochen, der Siedpunkt steigt aber rasch zu einer bedeutenden Höhe; die Destillation verläuft wie die des Kautschuks. Williams fand in dem Product neben saurem Wasser, flüchtigen Basen Isopren, Kautschin und Heveen, also dieselben Körper wie in dem Kautschuköl (s. d.), aber in geringerer Menge.

Die Gutta-Percha löst sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; bei gelindem Erwärmen in Benzol, dem flüchtigen Steinkohlentheeröl, Terpentinöl, Steinöl, dem brenzlichen Oel des Kautschuks und der Gutta-Percha. Absoluter Alkohol löst beim Kochen einen Theil der Gutta-Percha. Aether löst nach Payen ebenfalls nur einen Theil der Gutta-Percha, nach Arppe*) wird sie vollständig von Aether gelöst, namentlich wenn dieser frei von Alkohol ist; wird die Gutta-Percha aber vorher mit Alkohol behandelt, so verliert sie die Eigenschaft, sich in Aether zu lösen.

Zusammensetzung und Bestandtheile der Gutta-Percha. Die Gutta-Percha ist ebenso wie der Kautschuk ein Kohlenwasserstoff und ist höchst wahrscheinlich mit demselben isomer. Eine Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	86,36
Wasserstoff	12,15
Sauerstoff	1,49
	100,00

*) Dingler's Journ. 132, 130; Poggendorff's Ann. 1854, Nr. 3.

*) Dingler's Journ. 121, 442; Journ. f. prakt. Chemie 1851, Nr. 11.

Der geringe Sauerstoffgehalt gehört wahrscheinlich nicht zur Verbindung und ist entweder zufällig bei der Bereitung hinzugelangt oder in den Poren eingeschlossen gewesen. Aber, wie andere isomerische Substanzen, so hat die Gutta-Percha zwar manche Eigenschaften mit dem Kautschuk gemeinschaftlich, in anderen unterscheidet sie sich aber sehr wesentlich von diesem. Nach Page*) verhält sich die zu dünnen Blättern ausgewalzte oder zu Fäden ausgezogene Gutta-Percha wie ein faseriger Körper, was beim Kautschuk nicht der Fall ist. Ein Streifen, welchen man von einem dünnen Blatt Gutta-Percha abschneidet, läßt sich in der Richtung seiner Fasern bedeutend strecken, aber er zerreißt, sobald man versucht, ihn quer gegen diese zu strecken. Ein Kautschukblatt kann man dagegen in allen Richtungen beliebig ausdehnen. Untersucht man zwei Blätter dieser beiden Substanzen im Polarisationsapparat, so bemerkt man sofort einen wesentlichen Unterschied in der Textur. Der Kautschuk zeigt wenig Farbenveränderung, während die Gutta-Percha schöne Erscheinungen darbietet; sie scheint aus Prismen von den mannigfaltigsten Farben gebaut zu sein, welche gleichsam in einanander verflochten sind.

Ueber die Bestandtheile der Gutta-Percha liegen drei verschiedene Arbeiten vor, die wir schon citirt haben. Es ergiebt sich daraus, daß die Gutta-Percha kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge von verschiedenen Substanzen sei. Arppe unterscheidet sechs verschiedene Harze darin, die er α, β, γ, δ, ε, ζ Harz nennt; er stellt für die Zusammensetzung derselben bestimmte Formeln auf, die aber nur wenig Werth haben, da keine Verbindungen der Harze bekannt sind, aus denen sich ihr Atomgewicht ableiten läßt. Soubeiran fand in roher Gutta-Percha eine Pflanzensäure und Extractivstoffe, Caseïn, ein in Aether lösliches Harz, ein in Alkohol lösliches Harz und reine Gutta-Percha.

Nach Payen enthält die Gutta-Percha drei nähere Bestandtheile, die in ihren Eigenschaften ziemlich verschieden sind. Er nennt sie Gutta, Albane und Fluavile. Sie finden sich in der Gutta-Percha in folgenden Verhältnissen:

	Proc.
Gutta	78 bis 82
Albane	16 „ 14
Fluavile	6 „ 4

Payen begann seine Versuche, indem er die in feine Blätter zertheilte Gutta-Percha mit ihrem zwanzigfachen Volum absolutem Alkohol übergoß und sie allmälig damit zum Sieden erhitzte. Diese Temperatur wurde mehrere Stunden lang unterhalten und die siedende Flüssigkeit in einen verschließbaren Kolben filtrirt, worin sie nach 12 bis 36 Stunden an den Seitenwänden und an der Oberfläche zahlreiche weiße, opalisirende Körner absetzte, deren Größe während einiger Tage zunahm. Bei der Betrachtung unter starker Vergrößerung erwiesen sich die Körner als an der Berührungsseite abgeplattete Kugeln. Ihre Oberfläche war entweder platt oder mit kleinen, durchsichtigen, lamellenförmigen Krystallen besetzt. Im Innern enthielten die Kügelchen einen Kern einer gelben amorphen Masse, der sich in absolutem Alkohol leicht löste, während die äußere Hülle darin unlöslich war und nach dieser Behandlung weißer und durchsichtiger wurde. Die alkoholische Lösung, aus welcher sich die körnerförmigen Massen abgesetzt hatten, löste bei wiederholtem Kochen neue Quantitäten der noch in der Gutta-Percha enthaltenen Substanzen und ließ sie beim Erkalten sich abscheiden. Die Ausziehung mit Alkohol wurde so lange wiederholt, bis dieser nichts Lösliches mehr aufnahm.

Die feste Substanz, welche der Einwirkung des Alkohols zuletzt vollkommen widerstand, hatte im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die gewöhnliche Gutta-Percha; Payen bezeichnete sie mit dem Namen reine Gutta oder einfach Gutta. Die weiße krystallinische Substanz, welche die Körner einhüllte, nannte er Albane, und das gelbe Harz, welches in kaltem Alkohol weit leichter löslich war als das vorige und das er durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhielt, benannte er Fluavile. Das relative Verhältniß, in welchem sich die drei Substanzen in der käuflichen Gutta-Percha finden, ist oben angegeben; sie hatten folgende Eigenschaften:

Gutta. Diese bildet die größere Menge der Bestandtheile der rohen Gutta-Percha, sie ist in Alkohol unlöslich und nach Payen löst sie sich auch nicht in Aether; nach Arppe's Versuchen muß dieses daher rühren, daß sie vorher mit Alkohol behandelt war, denn in diesem Fall kann der Aether, wie wir schon oben gesagt haben, allerdings sie nicht lösen, während die nicht mit Alkohol ausgekochte Substanz völlig in Aether löslich ist.

Die Gutta ist weiß, bei 100°, wenn ihre Theile durch anfangende Schmelzung zusammengeflossen sind, durchsichtig; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie opak oder schwach durchscheinend, da sich dann Luft oder eine andere Flüssigkeit von abweichendem Lichtbrechungsvermögen in ihre Poren zieht. In dünnen Blättern ist sie bei einer Temperatur von 15 bis 30° zähe, biegsam, ausdehnbar, aber nicht sehr elastisch. Bei 45° wird sie weich, färbt sich dunkler, wird bei steigender Temperatur immer mehr klebrig und durchscheinend und erleidet eine teigartige Schmelzung, die namentlich zwischen 100 bis 110° deutlich hervortritt. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie, geräth ins Sieden und destillirt, wobei sie einen ölartigen Körper und gasförmige Kohlenwasserstoffe liefert. Gegen Säuren, Alkohol, Oele, Chloroform und Schwefelkohlenstoff verhält sie sich wie die gewöhnliche Gutta-Percha.

Als Payen die mit Aether behandelten Blättchen der Gutta einige Monate lang bei einer Temperatur von 20 bis 28° hatte stehen lassen, war mit ihnen eine Veränderung eingetreten, die er durch ihre Porosität, durch den Einfluß der Luft und vielleicht durch die Einwirkung des in den Poren zurückgebliebenen Aethers zu erklären sucht. Die Blättchen waren spröde geworden, sie hatten einen scharfen Geruch angenommen und lösten sich zum Theil in Aether. Nach der Verdunstung dieser ätherischen Lösung und Austrocknung bei

*) Dingler's Journ. 120, 160; Silliman's Journ. Jan. 1851.

80° blieb eine bei dieser Temperatur zähe und durchscheinende Masse zurück, die beim Erkalten auf 10° undurchsichtig und fest wurde.

Albane. Es bildet nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen eine leichte, pulverförmige Substanz, die scheinbar undurchsichtig ist, unter dem Mikroskop betrachtet, erweist sie sich aber als durchsichtige strahlenförmige Blättchen. Zwischen 0 bis 100° erleidet es keine Veränderung; es beginnt bei 160° zu schmelzen, zwischen 175 bis 180° wird es ölartig flüssig und vollkommen durchsichtig, ohne sich zu färben; beim Erkalten erstarrt es zu einer festen Masse, zieht sich dabei bedeutend zusammen, wodurch es zerreißt, und bleibt durchsichtig; es ist dann etwas schwerer als Wasser.

Das krystallinische Harz verhält sich gegen kaltes und siedendes Wasser indifferent, es wird kaum davon benetzt; ebenso verhält es sich gegen heiße oder kalte alkalische Flüssigkeiten, gegen Ammoniak und die verschiedenen verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es rasch an und geben dabei dieselben Erscheinungen wie mit der rohen Gutta-Percha. Salzsäure äußert keine Wirkung auf das weiße Harz.

Fluavile. Dieses amorphe, durchscheinende citronen- bis orangegelbe Harz ist wenig schwerer als Wasser, bei 0° fest und zerbrechlich; im Verhältniß, als die Temperatur steigt, wird es immer biegsamer; bei 50° wird es teigig; es schmilzt zwischen 100 bis 110°. Ueber diesen Punkt erhitzt, siedet es, wird braun, entwickelt saure Dämpfe und Kohlenwasserstoffe. Es hält den Alkohol, in welchem es gelöst war, hartnäckig zurück, es kann aber davon befreit werden, wenn man es im luftleeren Raum bei 100° so lange erhitzt, bis es ruhig fließt.

Das gelbe Harz löst sich in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und es bleibt beim Verdampfen aller dieser Lösungsmittel in Form einer amorphen Masse zurück. Verdünnte Säuren, concentrirte alkalische Lösungen und Ammoniak greifen das Harz nicht an. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verhalten sich gegen das Fluavile wie gegen das Albane.

Nach neueren Untersuchungen von Baumhauer besteht die Gutta-Percha im Wesentlichen aus einem nach der Formel $C_{20}H_{16}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe und Oxydationsproducten desselben, von denen er die den Formeln $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzten darstellte. Der reine Kohlenwasserstoff, den er Gutta nennt, ist ein weißes Pulver, das bei 100° durchsichtig wird, bei 150° schmilzt und sich bei höherer Temperatur zersetzt, in Alkohol und Aether nicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich ist.

Verarbeitung des Kautschuks und der Gutta-Percha. Die mechanische Verarbeitung beider Stoffe zu der unendlichen Anzahl von Verwendungen, die Manipulationen und Apparate sind so durchaus ähnlich, oft sogar vollständig gleich, daß sie zweckmäßig zusammen betrachtet werden.

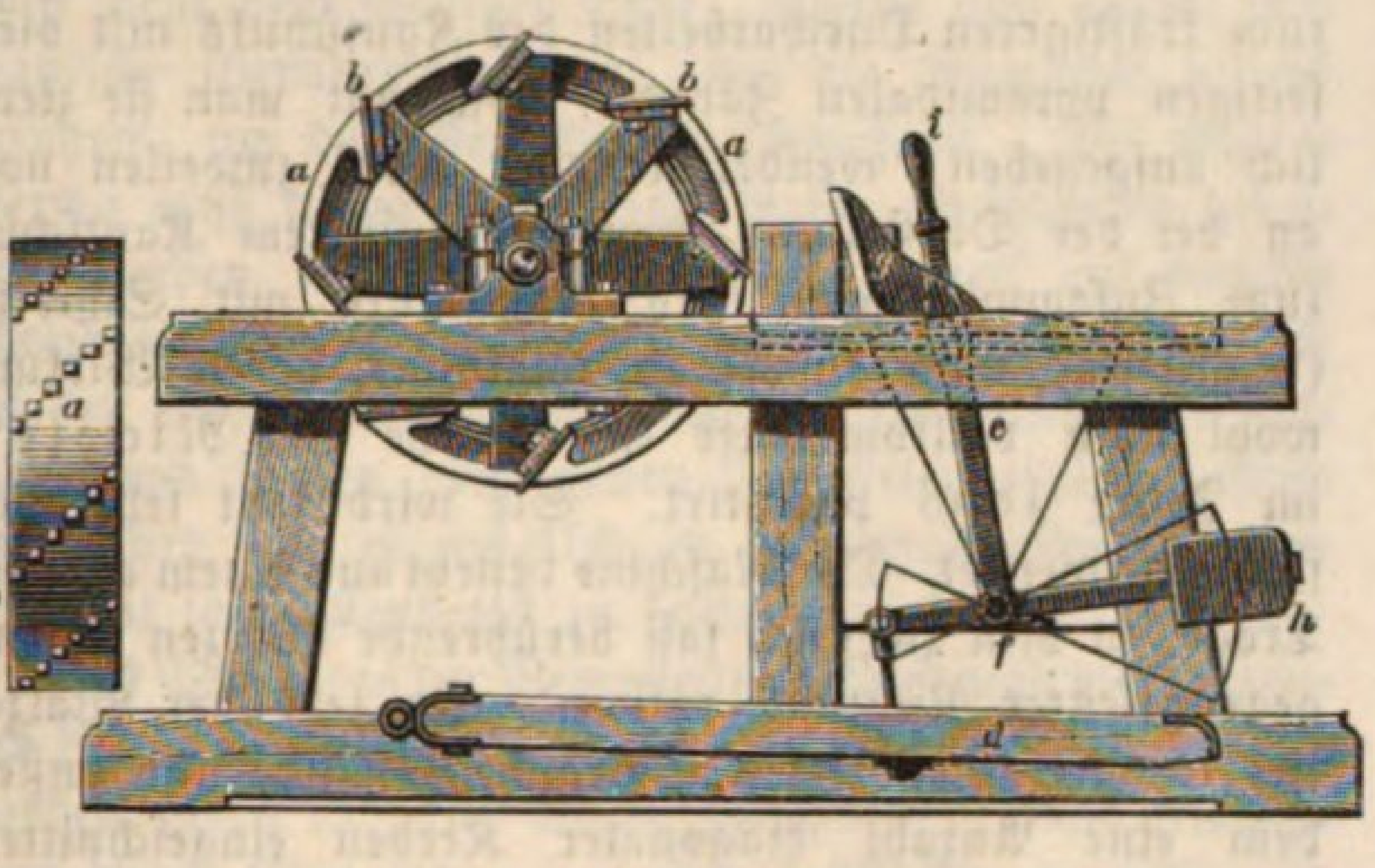
Reinigung und Vorbereitung des Kautschuks. Der Kautschuk, wie er im Handel in Form von Flaschen, Platten ꝛc. vorkommt, ist wegen der sehr ungleichen Größe, inneren und äußeren Eigenschaften der einzelnen Stücke zu den meisten Verwendungen nicht anwendbar, außerdem enthält er oft fremde Einmengungen in mehr oder weniger großer Menge, die der Verarbeitung hinderlich sind, vor derselben also entfernt werden müssen, es geht deshalb jeder Verarbeitung ein Reinigungs- und Vorbereitungsproceß vorher. Diese bezwecken die Entfernung etwaiger Beimengungen und die Verwandlung der Handelswaare in große Stücke von beliebigen Dimensionen, vollständiger Reinheit und innerer Gleichmäßigkeit. Von Wichtigkeit für diese Operation ist die Eigenschaft des Kautschuks, durch ein rein mechanisches Kneten im erwärmten Zustande zu erweichen, eine sehr plastische und kaum elastische Masse zu bilden, die in alle Formen gebracht werden kann und diese nachher beibehält. Das Verfahren ist in verschiedenen Fabriken verschieden, hat aber dieselbe Grundlage.

Der Kautschuk wird zuerst, um ihn von anhängenden Unreinigkeiten zu befreien, einige Zeit in Wasser gebracht und dann mit einem sehr rasch umlaufenden Kreismesser, das durch überlaufendes Wasser naß erhalten wird und gegen welches die zu zerschneidenden Stücke gehalten werden, zerschnitten. Je nach der Sorte weicht das Verfahren der Reinigung etwas ab, indem ostindischer Kautschuk eine energischere Behandlung verlangt, als der amerikanische: während bei diesem ein Zerschneiden in etwa ¼ Pfd. schwere Stücke und Auskochen mit Wasser genügt, wobei er etwa 4 Proc. an Gewicht verliert, muß der ostindische kräftiger in Walzwerken oder Holländern gereinigt werden, dazu auch feiner zertheilt werden. Hancock hat sich zum Zerschneiden des rohen Kautschuks für diese Reinigung, sowie des gereinigten für die spätere Verarbeitung die folgendermaßen eingerichtete Maschine patentiren lassen. Zwei neben einander liegende gezahnte Walzen, die sich in beliebiger Entfernung von einander feststellen lassen, drehen sich in entgegengesetzter Richtung; unter denselben befindet sich eine gezahnte stellbare Stange, die sich so zwischen den Walzen feststellen läßt, daß die Zähne der Walzen an denen dieser Stange hinstreichen, und diese Zähne sind so gerichtet, daß sie gegen einander wie die Blätter einer Scheere wirken; die Walzen und die gezahnte Stange sind stark verstählt, oder noch besser ganz von Stahl. Ueber den Walzen befindet sich ein Trichter zur Aufnahme des zu zerschneidenden Kautschuks mit einem einliegenden Deckel, der mit Gewichten beschwert wird, um den Kautschuk gegen die Walzen zu drücken. Diese Maschine liefert den Kautschuk je nach der Stellung der Walzen verschieden fein zerschnitten, so daß er leicht gereinigt werden kann. — Häufig findet auch die von Hancock später zum Zerschneiden der Gutta-Percha empfohlene und weiter unten näher beschriebene Maschine Anwendung.

Eine vielfach angewendete Maschine zeigt Fig. 998. Diese Schneidemaschine enthält ein eisernes Rad *a* von 1½ Fuß Durchmesser und 8 Zoll Breite, mit einer großen Menge schräg eingesetzter Meißel oder Hobel-

eisen *bb*, die nur wenig über die Peripherie hervorragen und in 6 Reihen nach der aus Fig. 998 ersichtlichen Art angeordnet sind. Zum Andrücken des Kautschukblockes dient eine Hebelvorrichtung, bestehend aus einem Hebel

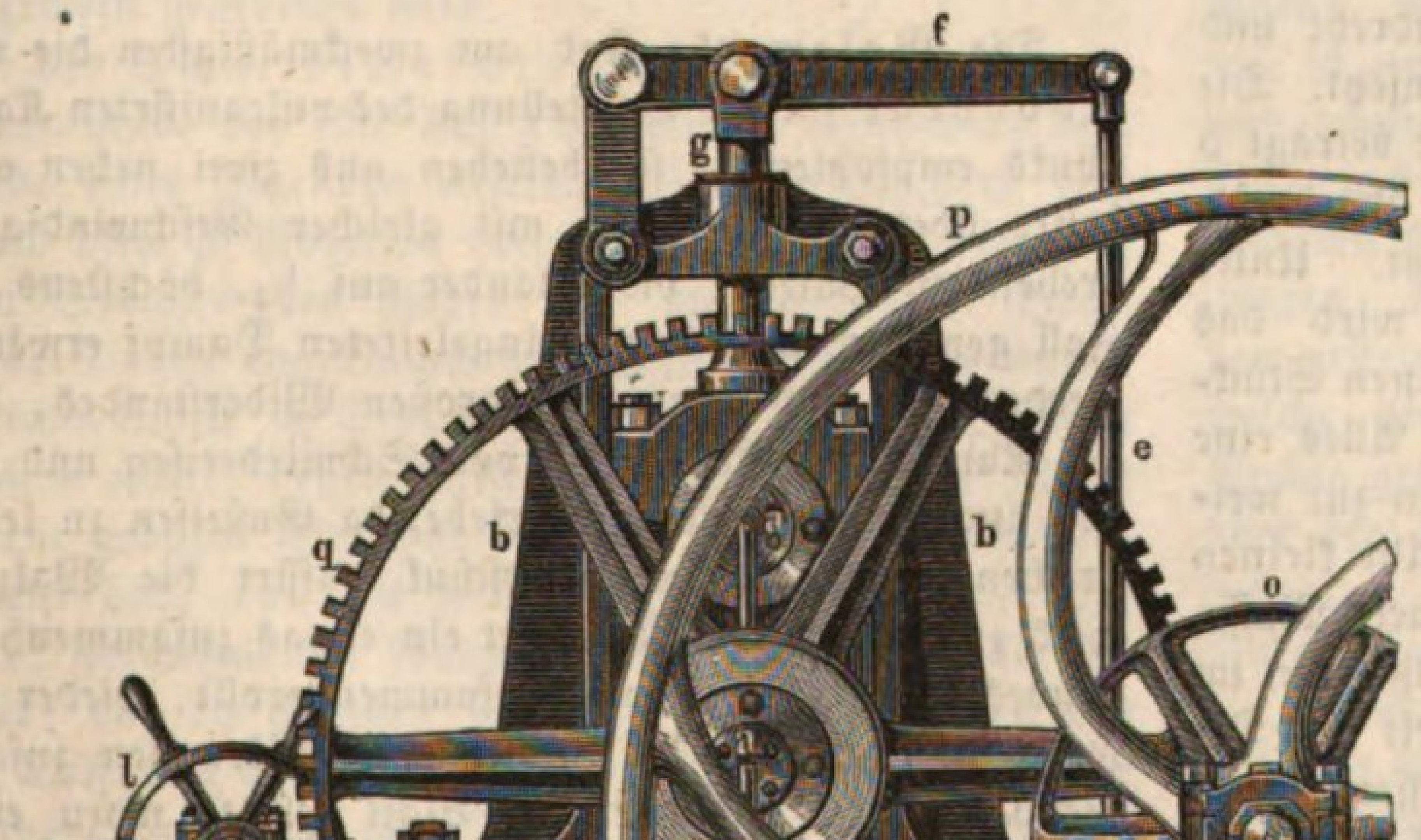
Fig. 998.



d, auf welchen sich der Arbeiter stellt, und einem zweiten Winkelhebel *e*, der seinen Drehpunkt in *f* hat und dessen oberes schaufelartiges Ende *g* den Kautschuk gegen die Meißel drückt. Ein Gegengewicht *h* bringt den Drücker zurück, dessen Handhabung außerdem durch einen Handgriff *i* erleichtert wird. Das mit großer Geschwindigkeit sich drehende Rad zerreißt den Kautschuk, der übrigens in diesem Falle nicht vorher erweicht sein darf, in kleine Späne.

Die Construction der zur weiteren Reinigung dienenden **Walzwerke** ergiebt sich aus der Fig. 999: **aa** sind die hohlen Walzen, deren untere sich in festen Lagern des eisernen Gerüstes *bb* dreht, während die

Fig. 999.



obere mit ihren Lagern einer auf- und absteigenden Bewegung fähig ist und durch Hebel und Gewichte gegen die untere gedrückt wird. Die Gewichte *c* nämlich ziehen mittelst der Hebel *d* die Verbindungsstange *e*, somit auch die Hebel *f* herab, welche ihrerseits wieder durch die Stangen *g* auf die Lager der oberen Walze drücken und dieselbe mit großer Gewalt gegen die untere Walze pressen. Diese Einrichtung gewährt den wichtigen Vortheil, daß bei ungewöhnlich starken Widerständen, wie solche durch Steine leicht entstehen können, die obere Walze nachgeben kann, was bei einer Schraubenstellung nicht möglich wäre und leicht einen Walzenbruch herbeiführen könnte. Um nach Erforderniß eine Mäßigung des Druckes zu gestatten, hängen die Enden der Hebel *d* in Ketten *hh*, die sich um zwei auf der Welle *k* sitzende Rollen legen und durch Drehung der Welle *k* mittelst des Handrades *l* beliebig angezogen werden können, in welchem Falle dann der Druck nur durch das Gewicht der oberen Walze selbst hervorgebracht wird. Zum Zwecke der Erwärmung der Walzen kann durch ein auf der entgegengesetzten Seite befindliches, in der Zeichnung nicht sichtbares, mit einem Hahn versehenes Dampfrohr, dessen Schenkel durch Stopfbüchsen in den hohlen Zapfen hindurchgehen, Dampf oder warmes Wasser eingeleitet werden, während der überflüssige Dampf nebst Luft, oder das Wasser aus dem entgegengesetzten, in der Figur sichtbaren Zapfen durch die Röhren *nn* Abfluß findet. Der Bewegungsmechanismus mittelst der Riemenscheibe *oo*, des Schwungrades *p* und des an der unteren Walze sitzenden großen Zahnrades *q* erklärt sich genügend aus der Zeichnung. Die Walzen drehen sich am besten mit ungleicher Geschwindigkeit, etwa wie 1 : 3, aber nicht nothwendig, denn meistens werden dieselben Walzwerke auch nachher bei der weiteren Verarbeitung gebraucht, wo gleiche Geschwindigkeit nothwendig ist; aus dem gleichen Grunde sind sie auch hohl, um sie bei anderen Gelegenheiten erwärmen zu können, obgleich sie bei dem Reinigen massiv sein können, da sie dabei nicht erwärmt werden; sie machen in der Minute etwa 20 Umdrehungen. In der Harburger Gummifabrik benutzt man ein Walzwerk, dessen Walzen gleich viel Umdrehungen machen, deren obere aber einen größeren Durchmesser und daher eine größere Umdrehungsgeschwindigkeit hat. Der Kautschuk wird in Form von Schnitzeln oder auch in größeren Stücken zwischen die Walzen gebracht und so lange unter fortwährendem Ueberfließenlassen von Wasser ausgewalzt, bis er einen Streifen von dem Ansehen braunen löcherigen Löschpapiers bildet.

Für die Reinigung im Holländer wird der Kautschuk entweder in würfelförmige Stücke oder durch eine der oben beschriebenen Schneidemaschinen in feine Späne zerschnitten. Die Holländer gleichen vollständig den bei der Papierfabrikation an-

gewendeten, sie zerreißen den Kautschuk in kleine Stückchen, die ihres geringen specifischen Gewichtes wegen auf dem Wasser schwimmen, während die Unreinigkeiten zu Boden sinken.

Die nach der einen oder der anderen Methode gereinigten, gewaschenen und wieder getrockneten Schnitzel, oder die roh ausgewalzte Masse wird zur weiteren Verarbeitung zu gleichartigen Massen verarbeitet, in eigenthümlichen Knetmaschinen oder in Walzwerken.

Die Knetmaschine, der sogenannte Wolf, wie sie sich Nickels im Jahre 1836 patentiren ließ, besteht aus einem liegenden eisernen Cylinder, dessen starke eiserne Achse mit zahnartigen Cannelirungen versehen oder mit etwa ½ Zoll dicken, 1 Zoll langen eisernen Bolzen, Zähnen, besetzt ist und einen solchen Durchmesser hat, daß zwischen den Spitzen der Zähne und der Wandung des Cylinders ein Raum von etwa 3 Zoll bleibt. Der Cylinder liegt mit seiner unteren Hälfte fest in einem dampfdichten eisernen Gehäuse und kann durch in dasselbe eingeleiteten Dampf erwärmt werden; die obere Hälfte ist an der unteren mittelst einiger Scharniere befestigt, sie dient als Deckel und wird beim Arbeiten mit starken Schrauben an der unteren befestigt; es sind einige Schlitze eingeschnitten, um das Innere während der Arbeit beobachten zu können. In diesen Cylinder wird eine solche Menge von Kautschukschnitzeln eingetragen, daß der vorhandene leere Raum etwa zu ⅓ Th. angefüllt ist, und dann die Achse in Umdrehung versetzt; sie dreht sich 80 bis 100 Mal in der Minute, drückt dabei den Kautschuk stark zusammen, dieser erwärmt sich durch den Druck und die Reibung bedeutend, die Stückchen backen zusammen und bilden schließlich eine compacte Masse, die dabei so fest an der Cylinderwandung adhärirt, daß sie sich, während die Achse 30 bis 40 Umdrehungen macht, nur etwa einmal umdreht und dieser einen bedeutenden Widerstand entgegensetzt. Die zum Umdrehen der Achse nothwendige Kraft beträgt 5 bis 6 Pferdekräfte und oft wird die Achse abgedreht, wenn sie nicht eine sehr bedeutende Stärke hat. Unter Erwärmung der unteren Cylinderhälfte wird das Durchkneten so lange fortgesetzt, bis die einzelnen Stückchen vollständig zusammengedrückt sind, bis Alles eine durchaus gleichartige Masse bildet, die dann zur weiteren Verarbeitung herausgenommen wird. Alle kleinen Stückchen sind vereinigt, bilden eine compacte Masse, deren Gefüge durchaus dicht und gleichartig, die im Innern gänzlich frei von Luft und Feuchtigkeit ist. Die Qualität dieser Massen wird bedeutend verbessert, wenn man sie mehre Monate hindurch abwechselnd bei höherer und niederer Temperatur liegen läßt. Sollen daraus größere regelmäßige Stücke zur weiteren Verarbeitung hergestellt werden, so werden sie auf 40° erwärmt, in einen aus vier 10 Fuß langen, 1 Fuß breiten und 2 Zoll dicken Eisenplatten gebildeten cylinderförmigen Kasten gepackt, nach Auflegen des den Querschnitt des Cylinders genau ausfüllenden Deckels in einer sehr starken hydraulischen Presse einem Druck von etwa 150- bis 200000 Pfd. unter Beibehaltung der Temperatur von 40° ausgesetzt und 6 bis 8 Tage dabei erhalten; hierdurch schweißen die einzelnen Stücke förmlich zusammen und es resultirt ein einziger Block von gleichmäßigem Gefüge, dessen Qualität ebenfalls durch längeres abwechselndes Lagern bei höherer und niederer Temperatur wesentlich verbessert wird.

Diese ursprünglich angewendete Knetmaschine hat nach und nach Verbesserungen erfahren, so besetzen z. B. Aubert und Gerard den Boden des Cylinders zum kräftigeren Durcharbeiten des Kautschuks mit vierseitigen pyramidalen Zähnen, doch hat man sie ziemlich aufgegeben, wendet sie aber wohl zuweilen noch an bei der Darstellung von vulcanisirtem Kautschuk, zum Zusammenkneten des Kautschuks mit Schwefel (s. unten). Eine andere Knetmaschine, deren Wirkung wohl noch vollkommener ist, wurde Ch. Nickels*) im Jahre 1853 patentirt. Sie wird jetzt sehr vielfach angewendet. Die Maschine besteht aus einem eisernen Troge, in dem zwei sich fast berührende Walzen in entgegengesetzter Richtung rotiren. In jede der Walzen ist ein vierfaches tiefes Schraubengewinde und außerdem eine Anzahl diagonaler Kerben eingeschnitten. Der Trog ist mit einem Dampfmantel umgeben und wird vor dem Anfang der Operation erwärmt. Man bringt den Kautschuk in Form von Schnitzeln oder die durch Walzen von Unreinigkeiten befreite Masse zwischen die beiden Walzen, die ihn dann beim Umdrehen stark zusammenpressen, alle Luft und Feuchtigkeit ausdrücken, vollständig gleichartig machen.

Man bedient sich jetzt meist eigenthümlicher Walzwerke, auf deren Anwendung zuerst Chaffee in Roxburgh, Nordamerika, zu derselben Zeit wie Nickels für seine Knetmaschine, ein Patent nahm, die denselben Erfolg mit geringerem Kraftaufwand, bedeutend größerer Sicherheit und Bequemlichkeit und leichter erzielen lassen, dabei auch die Beobachtung der Fortschritte der Operation fortwährend gestatten.

Die Walzwerke sind am zweckmäßigsten die von Goodyear für die Darstellung des vulcanisirten Kautschuks empfohlenen; sie bestehen aus zwei neben oder besser über einander sich mit gleicher Geschwindigkeit drehenden Walzen, die einander auf ¼, höchstens ⅛ Zoll genähert und durch eingeleiteten Dampf erwärmt werden; sie sind wegen des großen Widerstandes, den der Kautschuk leistet, meist von Schmiedeeisen und haben auch schmiedeeiserne Getriebe, da Gußeisen zu leicht brechen würde. Der Kautschuk passirt die Walzen, wird zusammengedrückt, bildet ein etwas zusammenhängendes Blatt, dieses wird zusammengerollt, wieder gewalzt u. s. f., bis die Masse ein vollkommen zusammenhängendes, gleichartiges Blatt bildet, wozu etwa eine Stunde langes Walzen nöthig ist; von ostindischem Kautschuk lassen sich so auf einmal 10 Pfd., von amerikanischem nur 5 Pfd. verarbeiten; die Masse gleicht der im Wolf erhaltenen, kann durch Zusammenpressen in Blöcke von beliebigen Dimensionen gebracht werden und wird ebenfalls durch abwechselndes Lagern in Kälte und Wärme verbessert.

Verarbeitung der Gutta-Percha. Wir haben oben angeführt, daß der Milchsaft des Baumes,

*) Rep. Pat. Inv. Dec. 1853, p. 406; Dingler's Journ. 131, 436.

nachdem er abgezapft und verdichtet ist, in Blöcke von verschiedenen Größen geformt wird. Diese sind aber in dem Zustande, wie sie in den Handel gebracht werden, durchaus noch nicht rein, denn außer einer gewissen Menge Rinde des Baumes, Blätter und anderer Substanzen, die zufällig hineingelangen, enthalten sie noch mehr oder weniger Erde, Steine und andere mechanische Verunreinigungen, die die Sammler hinzubringen, um das Gewicht zu vermehren. Die Gutta-Percha muß daher zuerst von diesen Substanzen gereinigt werden, es geschieht im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie bei der Verarbeitung des Kautschuks, alle bei der Fabrikation dieses Gegenstandes gemachten Erfahrungen kamen dem neuen Industriezweige zu Gute und daher war es möglich, in so verhältnißmäßig kurzer Zeit so Vollendetes zu leisten.

Das Verfahren der Verarbeitung kann man mit folgenden kurzen Worten beschreiben: Die Gutta-Percha-Blöcke werden zuerst in feine Späne zerschnitten, diese erweicht man durch Eintauchen in warmes Wasser, zerreißt und zerdrückt sie in Wasser eingetaucht um die mechanischen Verunreinigungen vollkommen abzuscheiden; die Späne werden darauf getrocknet und in einer starken Maschine einige Stunden lang bei erhöhter Temperatur kräftig geknetet, um alle Lufttheilchen auszupressen und die Gutta-Percha in eine vollkommen gleichmäßige Substanz zu verwandeln. In diesem Zustande läßt sie sich zu Fäden ausziehen, zu Blättern strecken, in Röhren pressen und zu jeder beliebigen Form bilden.

Wir wollen in Nachstehendem die einzelnen Operationen besonders beschreiben, so wie sie in den englischen Fabriken ausgeführt werden. Die Ausbildung der ganzen Fabrikation verdankt man namentlich Herrn Hancock, nach dessen patentirtem Verfahren jetzt fast allgemein gearbeitet wird.

Die Schneidemaschine*) besteht aus einem eisernen Rade von fünf Fuß Durchmesser, welches an dem Ende einer liegenden eisernen Welle befestigt ist und durch diese in Rotation versetzt werden kann. An den drei Speichen des Rades sind drei gebogene scharfe Stahlklingen angebracht, mit diesen kommen die Gutta-Percha-Blöcke in Berührung, indem man sie in einen Kasten wirft, dessen hintere Wand durch eine schiefe Ebene gebildet wird und der vorn einen so weiten Ausschnitt hat, daß die Blöcke zwar hervortreten, aber nicht herausgleiten können. Dieser Kasten ist so gestellt, daß die Klingen bei ihrer Umdrehung alles aus der Oeffnung Hervorstehende ergreifen und es in Späne verwandeln. Das Rad dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen pro Minute um seine Achse, in jeder Minute werden daher 600 Schnitte gemacht, so daß eine große Menge Gutta-Percha in sehr kurzer Zeit zerkleinert werden kann. In der Londoner Gutta-Percha-Fabrik dienen zwei Dampfmaschinen, von je 50 Pferdekraft, zum Treiben dieses Rades. Zu harte Substanzen, wie Steine, müssen eine rasche Abnutzung der Schneiden herbeiführen und können unter Umständen wohl zu Unglücksfällen führen. Es müßte daher sicher vortheilhaft sein, wenn man die rohe Gutta-Percha vor dem Zerschneiden durch eine Knetmaschine gehen lassen wollte, um wenigstens alle größeren Stücke harter Substanzen zu zerdrücken; man würde dann wahrscheinlich auch den Vortheil erreichen, daß man, ohne die Schneidemaschine so sehr abzunutzen, mit geringerem Kraftaufwand arbeiten könnte.

Eine andere Schneidemaschine wurde Lorencier*) in London patentirt. Sie besteht aus einem System spiralförmig gebogener Stahlklingen, deren Enden an zwei runden Scheiben befestigt sind, so daß die in einiger Entfernung von einander stehenden Klingen die runden Seiten eines liegenden Cylinders bilden, durch dessen Mitte eine in Lagern ruhende Welle geht, die durch ein Triebwerk das System von Messern in Rotation versetzt. Unter dieser Schneidevorrichtung befindet sich ein leerer Raum von der Form eines stehenden Cylinders, dessen Boden durch ein auf- und abwärts bewegliches Piston gebildet wird. In diesen Raum bringt man einen massiven Gutta-Percha-Block, der so hoch ist, daß er bei dem niedrigsten Stand des Bodens des Behälters gerade in Berührung mit dem Schneideapparat kommt. In dem Maße, wie die Blöcke in Späne verwandelt werden, hebt sich der Boden des Behälters und bringt so stets den Messern neues Material. Sobald der Block bis auf ein kleines Stück, welches sich in dem Cylinder nicht mehr festhalten läßt, zerschnitten ist, arretirt man die Maschine, nimmt den Rest des Materials heraus und kittet ihn auf einen neuen Block, der dann in den Cylinder gebracht wird. Die Späne werden durch die Centrifugalkraft aus dem Schneideapparat geschleudert und können in einem darüber angebrachten Behälter gesammelt werden.

Nach dem ersten Patent Hancock's kamen die Späne, nachdem sie in warmem Wasser erweicht waren, in einen Apparat, in welchem sie möglichst zertheilt und zugleich gewaschen wurden. Dieser Apparat bestand aus einem langen, aus Eisenplatten zusammengefügten Behälter mit drei verschieden großen Abtheilungen, die mit Wasser nahezu gefüllt waren. Vor dem ersten kleineren Raume lagen zwei Sammelwalzen, welche die von einer schiefen Ebene herabgleitenden Späne gelinde comprimirten und sie dann vor eine dicht über dem Wasserspiegel rotirende Walze, die mit schiefstehenden Stahlklingen besetzt war, gelangen ließen. Durch diese Messer fand eine neue Zertheilung Statt, die kleinen Späne wurden durch die abwärts gerichteten Klingen ins Wasser geschleudert, sie schwammen dabei an der Oberfläche, während alle schwereren Substanzen zu Boden sanken. Am anderen Ende des Kastens befand sich ein schiefliegendes, endloses Gewebe, welches durch zwei Walzen so bewegt wurde, daß die im Wasser darauf abgelagerten Substanzen in die Höhe gehoben und an der Scheidewand des ersten und zweiten Kastens wieder zwischen ein paar Sammelwalzen gebracht wurden. Der zweite Kasten hatte ganz dieselbe Einrichtung wie der erste. Die durch die Walzen zugeführten Späne gelangten zu einer Schneidewalze, durch die

*) Hancock's Patent: Dingler's Journ. 107, 25; Rep. Pat. Inv. Oct. 1847, p. 203; Payen, Précis de Chimie industrielle; Dingler's Journ. 120, 117.

*) Dingler's Journ. 111, 414; London Journ. of Arts Febr. 1849, p. 26.

sie nochmals zerkleinert wurden, von dort ins Wasser und wieder über ein endloses Gewebe und dann in den dritten Behälter, wo sie dann auf ähnliche Weise noch zweimal zerschnitten und zerrissen wurden. Ein Drehkreuz trieb die im Wasser zertheilte Masse auf ein vom Boden des Behälters ausgehendes endloses Gewebe, von dem sie nach einander durch fünf Walzenpaare gelangte, von denen die unteren im Wasser, die oberen gerade am Spiegel der Flüssigkeit rotirten. Diese Walzen dienten dazu, die kleinen Theile der Gutta-Percha zu verdichten und sie in ein langes Band zu verwandeln. Die Drehungsgeschwindigkeit steigerte sich mit jedem Walzenpaare, um die noch weiche Masse zu dehnen und zu strecken. Zwischen jedem dieser Walzenpaare war eine eiserne Bank angebracht, um das darüber hinweggleitende Blatt von einer Walze zur anderen zu führen. Schließlich gelangte das Band über ein endloses Gewebe aus dem Apparat heraus, passirte nun noch zwei stark belastete Walzen, um es möglichst zu comprimiren, und wurde endlich aufgewickelt.

Jetzt bedient man sich in der Hancock'schen Fabrik eines etwas anderen Verfahrens. Die Späne gelangen zuerst in einen eisernen, mit Wasser gefüllten Behälter, dessen Inhalt durch den verlorenen Dampf der Maschine zum Sieden gebracht wird. Durch die von dem einströmenden Dampf bewirkte Bewegung der Flüssigkeit wird die Gutta-Percha gewaschen und von den durch das Zerschneiden freigelegten Unreinigkeiten befreit. Ein kräftiges Umrühren mit eisernen Schaufeln befördert diese Operation sehr. Die durch die Wärme erweichten Späne kleben bald zusammen, nach einiger Zeit unterstützt man dieses durch Zusammendrücken der Masse, bildet daraus Ballen und bringt diese in den folgenden Apparat. Dieser besteht aus einem großen, cylinderförmigen Behälter von Eisen, in dem sich eine mit gebogenen, gezackten Zähnen besetzte Trommel befindet, deren Zähne die Peripherie des Cylinders fast berühren. Die Trommel macht in der Minute gegen 800 Umdrehungen und zerreißt daher die weiche Gutta-Percha in feine Fäden, die durch einen in den Apparat geleiteten Wasserstrom in einen darunter befindlichen, mit Wasser gefüllten Kasten gespült werden. Die Gutta-Percha schwimmt dabei an der Oberfläche, während alle noch beigemengten Unreinigkeiten zu Boden sinken. Sie ist nun hinreichend gereinigt, hat ein ganz gleichförmiges Ansehen und eine glänzende Farbe erhalten und braucht nur noch verdichtet zu werden, um dann zu allen beliebigen Gegenständen verarbeitet werden zu können.

Die zerrissenen Theile werden nun zum zweiten Male in siedendem Wasser erhitzt, um sie möglichst zusammenzuballen; sie gelangen bald in den Knetapparat, eine starke cylindrische, durch Dampf erhitzte Trommel von 3 Fuß Länge und 1½ Fuß Durchmesser, in der sich eine Anzahl Walzen mit stumpfen, dicken Zähnen drehen. Die weiche Gutta-Percha-Masse wird durch diese Walzen gegen die Wände der Trommel gedrückt, die Zähne bringen dabei in die teigartige Substanz ein und treiben die Luftblasen aus, so daß nach einiger Zeit die Gutta-Percha als eine gestaltlose Masse aus dem Apparat genommen werden kann und dann weder Feuchtigkeit noch Luft mehr eingeschlossen enthält, die beide durch den starken Druck und die Adhärenz der Theile ausgetrieben werden.

Die Darstellung der verschiedenartigen Gegenstände aus den reinen Stoffen hat sehr große Aehnlichkeit mit der Darstellung derselben aus den vulcanisirten; es soll deshalb zunächst die Vulcanisation derselben und dann die Darstellung der wichtigsten Gegenstände besprochen werden.

Vulcanisirter Kautschuk. Der reine Kautschuk besitzt verschiedene Eigenschaften, die, wenn sie ihn zu manchen Verwendungen auch nicht gerade unbrauchbar machen, doch seine Verwendbarkeit beschränken; es sind diese das Hartwerden in der Kälte, das Weichwerden in der Wärme, sowie seine verhältnißmäßig geringe Widerstandsfähigkeit gegen manche chemische Agentien, mit denen er namentlich bei seiner Verwendung in chemischen Laboratorien und Fabriken in Berührung kommt. Durch Entdeckung des vulcanisirten Kautschuks wurden diese Uebelstände zum größten Theil beseitigt, es wurde ein Präparat erhalten, das bei einer Kälte von — 20° wie bei einer 100° überschreitenden Wärme sich in seinen Eigenschaften durchaus gleich bleibt und der Einwirkung von Lösungsmitteln und chemischen Agentien besser widersteht, als der reine Kautschuk, und dem je nach der Leitung des Processes bei seiner Darstellung verschiedene sehr werthvolle Eigenschaften gegeben werden können, die es zu einer unendlichen Zahl der mannigfaltigsten Verwendungen, als Ersatz der verschiedensten Stoffe äußerst passend machen.

Lüdersdorf in Berlin war der Erste, der den Kautschuk mit Schwefel vermischte; er fand, daß die demselben eigenthümliche, besonders nach dem Aufweichen in Terpentinöl sehr starke Klebrigkeit durch Zusatz von Schwefel aufgehoben werden könne, und veröffentlichte seine Erfahrungen in einer 1832 in Berlin erschienenen Schrift. Goodyear verfolgte diese Idee weiter und ließ sich 1839 die Darstellung verschiedener Gegenstände aus einem Gemisch von Kautschuk und Schwefel patentiren; ob er dieselben aber schon vulcanisirte, d. h. durch Einwirkung einer höheren Temperatur gegen Temperatureinflüsse und Lösungsmittel widerstandsfähiger machte, ist aus der Patentbeschreibung nicht mit Sicherheit zu ersehen, es ist darin nur von einem Gemisch von Kautschuk und Schwefel die Rede. Im Jahre 1842 brachte er schon Gummischuhe in den Handel, die in der Kälte ihre Elasticität behielten, also wohl vulcanisirt waren. Recht bald nach ihm gelangte Hancock in Newington nach vielen Versuchen dahin, ein Präparat darzustellen, das dem von Goodyear dargestellten vollkommen glich. Er tauchte nämlich den Kautschuk in geschmolzenen Schwefel, bis er von diesem durchdrungen war, setzte ihn dann einer Temperatur von 150° aus und erhielt so ein Präparat, das sich gegen Lösungsmittel weit widerstandsfähiger zeigte, als reiner Kautschuk; er ließ sich dieses Verfahren in England 1843 patentiren und muß daher als der eigentliche Erfinder des vulcanisirten Kautschuks angesehen werden; zugleich machte er auch schon die Beobachtung, daß zu lange Einwirkung der Wärme das Präparat dunkel und hornartig machte, ihm seine Elasticität nahm, ein Verhalten,

das später, von Goodyear weiter studirt, zur Darstellung des hornisirten Kautschuks führte (s. unten). Die Art der Ausführung ist nachher von Anderen wesentlich modificirt, so daß jetzt kaum mehr nach der von Hancock ursprünglich angegebenen Methode gearbeitet wird; Grundlage aller dieser neuen Methoden ist aber das Verhalten einer Mischung von Kautschuk und Schwefel bei höherer Temperatur. Parkes in Birmingham ließ sich später eine durchaus abweichende Methode zum Vulcanisiren patentiren, bei der die Anwendung einer hohen Temperatur nicht nothwendig ist. Man kann daher jetzt wesentlich drei in der Art der Ausführung verschiedene Methoden unterscheiden, die von Hancock, Goodyear und Parkes; die von Parmalee später angegebene gleicht dieser letzten vollständig.

Vulcanisiren der Gutta-Percha. Zu den vielen Eigenschaften, welche die Gutta-Percha mit dem Kautschuk gemein hat, gehört auch die eigenthümliche Veränderung, die sie durch Behandlung mit Schwefel oder dessen Verbindungen erhält. Die sämmtlichen zum Vulcanisiren des Kautschuks vorgeschlagenen Verfahrungsweisen lassen sich auch zum Vulcanisiren der Gutta-Percha anwenden, nur ist bei diesem Material noch weniger Schwefel erforderlich; bei einem Ueberschuß an Schwefel leidet leicht die Güte der Gutta-Percha.

1) Methode von Hancock. In einem eisernen Gefäße wird Schwefel geschmolzen und auf 116 bis 121° erhitzt, der Kautschuk eingetaucht, so lange darin liegen gelassen, bis er, durch seine ganze Masse von dem Schwefel durchdrungen, im Innern gelblich ist, wovon man sich durch Aufschneiden mit einem Messer überzeugt. Nach Abkratzen der äußeren Kruste von erstarrtem Schwefel hat der Kautschuk $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ seines Gewichts an Schwefel aufgenommen, ist aber noch so löslich als vorher, widersteht noch ebenso wenig Temperaturveränderungen. Diese Eigenschaften verliert er aber durch Einwirkung höherer Temperatur; er wird dazu auf 148 bis 187° erhitzt, er wird gebrannt, je nach der Dicke der Stücke verschieden lange, oder man erhitzt ihn 1 bis 2 Stunden lang auf 154 bis 170°; für ein Blatt von $^1/_{16}$ Zoll Dicke genügen 15 Minuten bei 176 bis 187°. Eine andere von Hancock angegebene Methode besteht darin, den Kautschuk der gleichzeitigen Einwirkung von überhitztem Wasserdampf und Schwefeldampf, je nach der Dicke der Stücke $^1/_2$ bis 1 Stunde lang auszusetzen. Beide Methoden bieten vor der gleich zu beschreibenden Goodyear'schen durchaus keine Vorzüge dar, weder hinsichtlich der Ausführung, noch hinsichtlich des Präparats, haben im Gegentheil den Nachtheil, daß die Masse sich während der Operation, wenigstens des ersten Theils derselben, der leichten Beobachtung entzieht, in Folge dessen die Schweflung sich nicht genau leiten läßt, auch nicht so gleichmäßig ausfällt; beide sind deshalb kaum in die Praxis gedrungen und werden jetzt gar nicht mehr angewendet.

2) Nach der Methode von Goodyear werden Kautschuk und Schwefel in dem entsprechenden Verhältniß in Walz- oder Knetmaschinen vermischt und dann gebrannt; die Maschinen gleichen den oben beschriebenen vollständig. Bei Anwendung von Knetmaschinen werden die Substanzen in dem erwärmten Wolf so lange durchgeknetet, bis das Gemisch durchaus gleichartig ist; bei Anwendung von Walzwerken werden die Walzen durch eingesteckte heiße Eisenstäbe oder eingeleiteten Dampf auf 60° erhitzt, beide Walzen liegen entweder horizontal neben einander, wie nach der ursprünglichen Angabe Goodyear's, oder, und bequemer für die Arbeiter, über einander; sehr zweckmäßig liegt die obere Walze etwas seitwärts über der unteren, so daß der trichterförmige Zwischenraum zwischen beiden etwas nach oben gewandt ist. Der Kautschuk wird meistens unmittelbar nach dem Zusammenwalzen der gereinigten Schnitzel verarbeitet, ohne ihn vorher in Blöcke zusammenzupressen. Sobald die wie früher angegeben gereinigten Schnitzel durch Walzen zu einem zusammenhängenden Blatte vereinigt sind, wird dieses mit gewaschenen Schwefelblumen bestreut, zusammengerollt und wieder ausgewalzt, und dieses wird wiederholt, bis 12 bis 24 Proc. Schwefel mit dem Kautschuk zu einer durchaus gleichartigen Masse verarbeitet sind; früher hielt man zur Erzielung eines guten Präparats die Anwendung von metallischen Schwefelverbindungen für nothwendig, doch hat sich herausgestellt, daß Schwefel allein am besten wirkt; zur Vermehrung der Masse, zum Färben, zur Erzielung bestimmter Compositionen für besondere Zwecke &c. werden auch jetzt noch mancherlei Stoffe zugesetzt (s. unten). — Vermischt man Kautschuklösungen oder Teige mit einer dem darin enthaltenen Kautschuk entsprechenden Menge Schwefel, so hinterlassen sie beim Eintrocknen eine Masse, die sich ebenso verhält, wie die durch Zusammenkneten dargestellte Mischung, ein Verfahren, das unter Umständen in der Technik ebenfalls eingeschlagen wird. Zuweilen wird auch das Lösungsmittel für den Kautschuk erst mit Schwefel gesättigt, dann jener darin gelöst und dann diese Lösung eintrocknen gelassen.

Diese Gemische von Kautschuk und Schwefel haben noch fast ganz die Eigenschaften des reinen Kautschuks, lassen sich wie dieser beliebig in Tafeln und Blätter auswalzen, die an frischen Schnittflächen an einander haften, verhalten sich auch gegen Temperatureinflüsse und Lösungsmittel wie der reine Kautschuk. Alle aus vulcanisirtem Kautschuk herzustellenden Gegenstände werden daher, da dieser an frischen Schnittflächen durchaus nicht an einander haftet, aus diesem Gemisch angefertigt, ebenso wie aus dem reinen; die Masse wird entweder in beliebige Formen gedrückt, oder bei zusammengesetzten Stücken werden die einzelnen Theile nach Schablonen ausgeschnitten, zusammengeklebt und dann weiter verarbeitet.

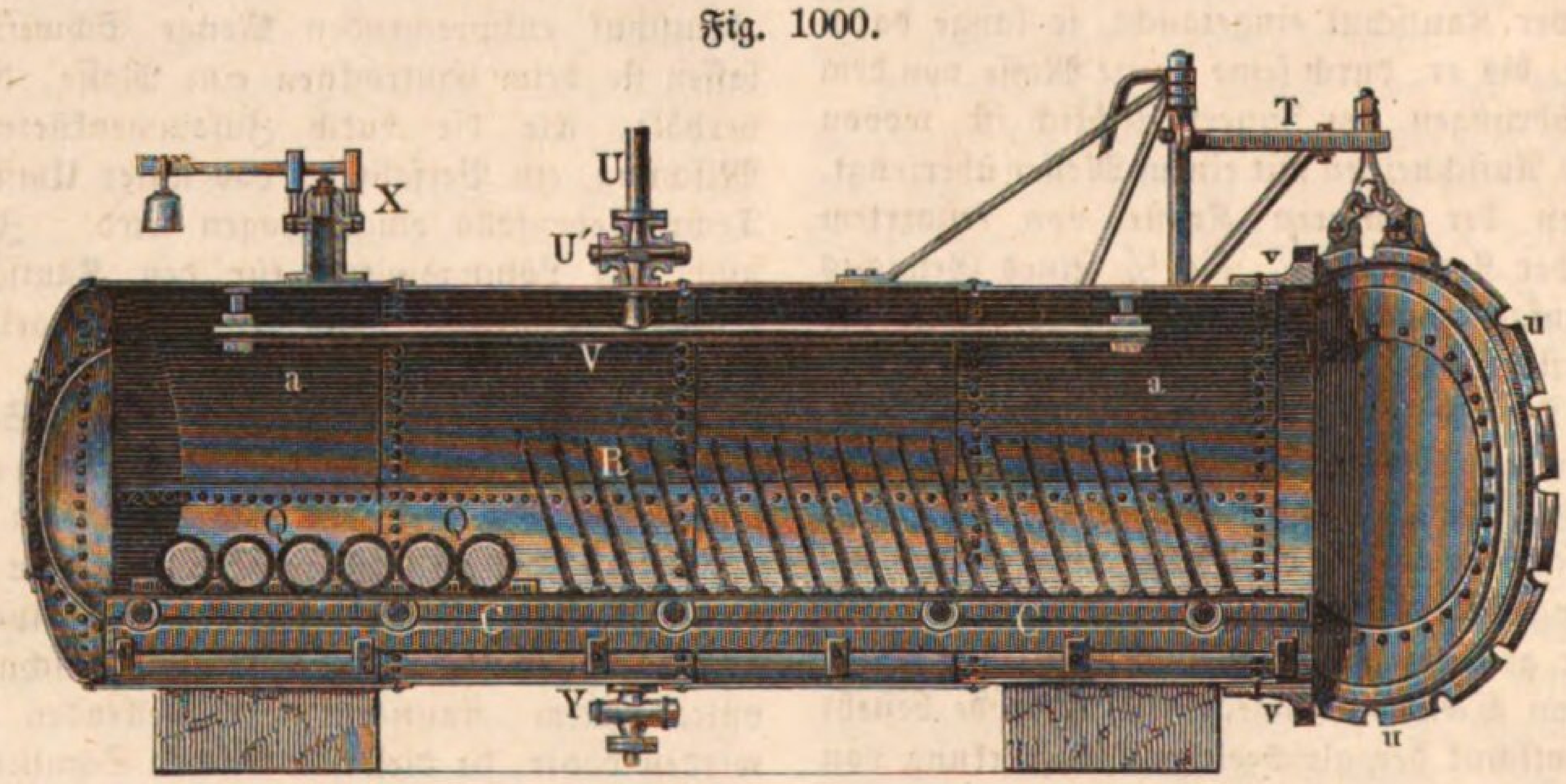
Die Operation des Brennens ist der Schluß der Darstellung; sie ist bei der ganzen Verarbeitung der wichtigste und schwierigste Theil. Bei der hohen Temperatur findet die Einwirkung des Schwefels auf den Kautschuk Statt, bekommt die Mischung erst die neuen werthvollen Eigenschaften, welche sie so auffallend von dem reinen Kautschuk unterscheidet. Die dazu nöthige Temperatur wird verschieden angegeben, 120 bis 130°, von Anderen 110 bis 140°. Eine zu hohe Temperatur schadet erfahrungsmäßig, indem sie das Präparat hart,

hornartig macht, während 110° offenbar zu niedrig ist, da der Schmelzpunkt des Schwefels bei 113° liegt. Die angewendete Wärme muß den Kautschuk bis ins Innere durchdringen, widrigenfalls rohe Stellen im Innern zurückbleiben, und dieses darf bei dicken Stücken nicht, wie es früher wohl geschah, durch Erhöhung der Temperatur, sondern muß durch längere Einwirkung derselben erzielt werden. Die Dauer läßt sich ebenfalls nicht genau bestimmen, da sie, wie gesagt, von den Dimensionen der zu brennenden Gegenstände abhängt, vielleicht auch von der Innigkeit der Mischung, auch von der Sorte des Kautschuks, wie denn erfahrungsmäßig amerikanischer Kautschuk langsamer vulcanisirt wird, als ostindischer. Die richtige Wahl der Temperatur und die Zeitdauer bilden den ganzen Schwerpunkt der Fabrikation; zu starkes Brennen verdirbt die Gegenstände, bei ungenügendem können die Fehler durch ein zweites Brennen allerdings verbessert werden, doch ist es dann noch schwieriger, den richtigen Zeitpunkt zu treffen; beide werden nur durch längere Praxis erkannt und meistens von den Fabrikanten geheim gehalten. Hierin wird auch der Grund für die so große Verschiedenheit der Handelswaare zu suchen sein, sowie für die sehr abweichenden Angaben über die Fabrikationsmethoden und die dabei angewendeten Vorsichtsmaßregeln.

Das Brennen geschieht jetzt fast nur in Luft- oder Dampfbädern. Die Luftbäder sind gemauerte Kammern, unter deren eiserner Bodenplatte die Feuerung in vielen Zügen hin und her geleitet wird; die zu brennenden Gegenstände werden oben in der Kammer aufgehängt oder auf Gerüste gelegt, um sie einer möglichst gleichmäßigen Temperatur auszusetzen.

Dampfbäder lassen eine weit bessere Regulirung der Hitze erreichen, indem man durch Anwendung stärkerer oder schwächerer Spannung des Dampfes die Regelung der Temperatur ganz in der Hand hat. Früher bediente man sich eigenthümlicher Kessel, in denen Dampferzeugung und Vulcanisation zu gleicher Zeit stattfanden; in der Mitte eines eisernen Dampfkessels war ein eiserner Cylinder, der etwa einen Fuß länger als jener, also durch die eine Endplatte nach außen mündete und mit einem genau passenden Deckel verschließbar war, angebracht zur Aufnahme der zu brennenden Gegenstände; diese wurden eingesetzt, der Cylinder geschlossen und dann der im äußeren Kessel erzeugte und auf die nöthige Spannung gebrachte Dampf durch ein im Innern befindliches von außen zu öffnendes Verbindungsrohr in den inneren Cylinder eingeleitet. Jetzt hat man jene verlassen und bedient sich einfacher Kessel, in die man den Dampf aus dem Kessel der Fabrik leitet; durch die Spannung des Dampfes läßt sich allerdings die Temperatur bestimmen, doch ist die Anwendung eines Thermometers nebenher sicherer. Fig. 1000 zeigt einen solchen Kessel im Längsdurchschnitt; der Kessel *aa* hat eine Länge von 15 bis 20 Fuß bei einem

Fig. 1000.



Durchmesser von 5 bis 6 Fuß, ist nach Art der gewöhnlichen Dampfkessel angefertigt und an der vorderen Seite mit einem starken gußeisernen Ringe *vv* versehen, an welchen sich ein gleicher Ring *uu* des Deckels mittelst Nuth und Feder anschließt. Zum Behuf der vollständigen Dichtung legt man ein getheertes Hanfseil in die Nuth und schraubt mittelst Schraubbolzen, zu deren Aufnahme der Deckel mit Einkerbungen versehen ist, den letzteren mit dem Kessel zusammen. Er hängt an einem kleinen Krahn *T*, um jedes Mal nach dem Oeffnen des Kessels zur Seite gedreht und ebenso leicht wieder vor den Kessel gebracht werden zu können. Zum bequemen Einbringen der zu brennenden Gegenstände befinden sich im Kessel zwei Eisenschienen *cc*, auf welchen kleine eiserne Wagen mit den zum Auf- oder Anlegen dienenden Gerüsten laufen. *U* das mit einem Hahn *U'* versehene Dampfrohr zum Einleiten des Dampfes, der zur gleichmäßigen Verbreitung in ein langes Rohr *V* und aus diesem durch eine Reihe kleiner Löcher in den Kessel tritt. *X* ein Sicherheitsventil, *Y* ein Hahn zum Ablassen der atmosphärischen Luft und des Condensationswassers. In der Zeichnung sind bei *QQ* einige Eisencylinder mit Bufferringen gefüllt, bei *RR* die zum Anlegen der zwischen Eisenplatten eingeklemmten Kautschuktafeln dienenden Gestelle abgebildet.

Pitmann wandte Metallbäder an; er erhitzte die Gegenstände zuerst in einer Legirung aus 50 Th. Wismuth, 31 Th. Blei und 19 Th. Zinn, die bei 95° schmilzt, auf 100°, dann in einer blei- und zinnreicheren auf 110°, zuletzt auf 170° und erhielt dabei 2 bis 4 Stunden. Von einer ausgedehnteren Anwendung

dieser Methode ist eben so wenig etwas bekannt, als von der von Sollier angegebenen, der Schwefelbäder, geschmolzenen Schwefel anwendet, in den er die aus der schwefelhaltigen Kautschukmasse geformten Gegenstände in stark mit Mehlkleister überzogenen Papiersäcken einhängt.

Die zu brennenden Gegenstände werden entweder frei oder, wenn ihre Form unverändert erhalten werden soll, in oder über Formen gebrannt, da die Masse bei der zum Brennen nöthigen Temperatur so weit erweicht, daß Verbiegungen und Senkungen leicht entstehen. Form und Gegenstand werden dabei, um Ankleben zu verhindern, mit Talkpulver bestreut; wie man in besonderen Fällen verfährt, wird weiter unten angegeben werden, da namentlich bei Anwendung hohler Formen besondere Vorsichtsmaßregeln nöthig sind. Da die Masse, wie gesagt, beim Brennen sehr erweicht, dürfen natürlich nur solche Gegenstände, die dabei ihre Form nicht verändern können, frei erhitzt werden; dicke Platten werden, damit sie sich nicht verziehen, zwischen Eisenplatten gelegt oder gestellt, dünne mit einer Kattunzwischenlage auf eine Trommel gewunden; kleine massive Gegenstände werden in mit Talkpulver gefüllte Kästen oder mit Talkpulver bestreut in Sandkästen gestellt. Halten die Formen die nothwendige Temperatur nicht aus, so werden die Stücke erst kurze Zeit auf 105 bis 135° erhitzt, nach dem Erkalten abgenommen und dann fertig gebrannt; durch das erste Brennen erhalten sie hinlängliche Festigkeit, um das zweite Brennen ohne Schaden aushalten zu können (Hancock). Kleine Gegenstände werden auch wohl aus reinem Kautschuk geformt, mit einer sehr schwefelreichen Kautschuklösung überstrichen oder mit Schwefel eingerieben und dann gebrannt.

An Stelle des Schwefels hat man zum Vulcanisiren viele schwefelhaltige Präparate vorgeschlagen. Gerard stellt einen vulcanisirten Kautschuk, der auch bei langer Einwirkung höherer Temperatur nicht weiter verändert werden soll, her, den er alkalisirten Kautschuk nennt, indem er 4 Th. reinen Kautschuk mit 2 Th. Schwefelcalcium oder Schwefelbarium, erhalten durch heftiges Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen pulverisirtem Gips oder Schwerspath und Kohle in einem verschlossenen Tiegel, mischt, auch wohl, wenn besondere Widerstandsfähigkeit verlangt wird, noch 2 Th. Kalk, gelöscht oder nicht gelöscht, zusetzt und 3 bis 4 Stunden bei 150° brennt. Burke empfahl Kermes, künstliches Dreifach-Schwefelantimon, von dem er 5 bis 15 Proc. je nach der beabsichtigten Festigkeit und Elasticität zusetzt, und Brennen bei 126 bis 137°; das Präparat sollte an Festigkeit und Elasticität den mit reinem Schwefel dargestellten vulcanisirten Kautschuk übertreffen. Moulton empfahl zum Vulcanisiren des Kautschuks wie der Gutta-Percha die Anwendung von unterschwefligsaurem Bleioxyd und künstlichem Schwefelblei, einzeln oder gemengt, rein oder unter Zusatz von kohlensaurer oder gebrannter Magnesia, für elastische Artikel 1 Unze bis ½ Pfd. der einen oder anderen Schwefelverbindung, für härtere unter Zusatz von 2 Unzen bis ½ Pfd. Magnesia auf 1 Pfd. Kautschuk. Turner schmilzt 5 Pfd. Wismuth und 5 Pfd. Blei, mischt sie, versetzt mit dem halben Gewicht Schwefel, pulverisirt nach dem Erkalten fein und vermischt 10 Pfd. davon mit 30 Pfd. Kautschuk; das Präparat soll eine Temperatur von 200° und darüber aushalten können. Johnson nimmt zur Erzeugung eines hellgefärbten Präparats auf 9 Th. Kautschuk 9 Th. Zinkweiß und 1 Th. Schwefel. Day setzt Pfeifenthon zu, bis zu ½ Pfd. auf ½ Pfd. Schwefel und 1 Pfd. Kautschuk, um die bei dem Brennen auftretende schweflige Säure, die nach ihm namentlich die dickeren Stücke im Innern porös macht, zu absorbiren, und will so Stücke von 4 Zoll Durchmesser im Innern durchaus gleichmäßig dargestellt haben. Hancock versetzt die Masse, um ihr die Elasticität zu nehmen, mit Faserstoff, oder klebt ein mit Kautschuklösung überstrichenes Gewebe darauf; für billige Gegenstände wählt er als Zusatz Pech oder Harz, wobei das Verhältniß von Schwefel zur übrigen Masse, sowie die Brenntemperatur mannigfach abgeändert werden können; so z. B.:

Kautschuk	8 Th.	16 Th.	16 Th.
Schwefel	2 „	2 „	4 „
Pech oder Harz	1 „	6 „	2 „

die dann eine Stunde bei 115° gebrannt werden.

Feines Bimsteinpulver wird dem vulcanisirten Kautschuk zugesetzt und dadurch ein Präparat erzielt, mit dem man nicht nur Bleifederstriche, wie mit reinem Kautschuk, sondern auch mit Dinte gemachte Striche beim Reiben auslöschen kann. Ferner werden Kreide, Bleiweiß, Bleiglätte ꝛc. zugesetzt, kurz eine Menge von Dingen, die alle nur mechanisch beigemengt sind, den Schwefel aber durchaus nicht ersetzen können. Sehr häufig will man aber den darzustellenden Präparaten besondere Eigenschaften beilegen, oder billige Gegenstände herstellen; hier ist der Zusatz fremder Stoffe gerechtfertigt; derselbe wird aber immer mit theilweisem Verlust der guten Eigenschaften des Kautschuks geschehen.

Alles hier Angeführte gilt in gleicher Weise auch für die Gutta-Percha. Hancock empfahl in seiner ersten Patentbeschreibung vom November 1846 die Anwendung von Schwefelmetallen, wie Schwefelantimon, Schwefelkalium u. a., statt des reinen Schwefels bei der Vulcanisirung der Gutta-Percha; er sagt ferner, man könne zwar einen Theil dieser Schwefelverbindung durch ein gleiches Gewicht reinen Schwefel ersetzen, er betrachtet indessen dieses Verfahren als durchaus ungeeignet, da man den dadurch entwickelten unangenehmen Geruch nicht entfernen und eine Auswitterung des Schwefels nicht vermeiden könne. Später überzeugte er sich jedoch, wie er in seiner zweiten Patentbeschreibung vom Februar 1847 anführt, daß man ein besseres Resultat erhalte, wenn man mit den Schwefelmetallen zusammen eine geringe Menge Schwefel anwende, als wenn jedes derselben für sich gebraucht werde. Die Verhältnisse, welche Hancock am besten bewährt fand, sind 6 Th. Schwefelantimon, Schwefelcalcium oder ein anderes Schwefelmetall und 1 Th. Schwefel auf 48 Th. Gutta-Percha. Nachdem diese Substanzen in der Knetmaschine innig vermischt sind und die Masse zu Fabrikaten verarbeitet ist, werden diese in gespanntem

Dampf auf 125 bis 145° erhitzt und bleiben diesem Druck je nach der Stärke des Materials eine halbe Stunde bis zwei Stunden lang ausgesetzt. Speciell für die Gutta-Percha empfahl Rider 1853 ein Verfahren, welches sich dadurch von den früher üblichen unterscheidet, daß er die mechanisch gereinigte Gutta-Percha vor der Behandlung mit Schwefel anhaltend einer Temperatur von 200 bis 210° aussetzt, um alle Feuchtigkeit, flüchtige Substanzen u. dergl. zu verdampfen. Später*) fand er jedoch, daß es vortheilhafter sei, vorher schon die zum Vulcanisiren erforderlichen Substanzen zuzusetzen; er wendet dazu 1 Th. Schwefel und 1 Th. Bleiglätte auf 66 Th. Gutta-Percha an. Statt des Schwefels und der Bleiglätte kann man auch eine entsprechende Menge unterschwefligsaures Bleioxyd oder Zinkoxyd, künstliches Schwefelblei oder andere Schwefelmetalle gebrauchen. Diese Substanzen werden mit der erweichten Gutta-Percha zwischen liegenden, durch Dampf erhitzten Walzen vermischt, und dabei ist es sehr zweckmäßig, der einen Walze eine schnellere Umdrehung zu ertheilen wie der anderen, weil dadurch, außer der Zerreibung, eine Streckung und Ausdehnung der weichen Masse erfolgt. Nachdem alle Theile auf das Innigste mit der Gutta-Percha verbunden sind, bringt man diese in einen geschlossenen Kessel und erhitzt sie drei Stunden lang durch Dampf auf 112 bis 120°, um alle flüchtigen Substanzen auszutreiben. Diese Temperatur ist nicht hoch genug, um das Vulcanisiren zu bewirken; die Gutta-Percha läßt sich daher nach dieser Behandlung leicht verarbeiten und erfordert nachher, um vulcanisirt zu werden, nur noch eine Temperatur von 125 bis 140°.

3) Durchaus abweichend von den beiden vorigen ist die von Parkes in Birmingham angegebene Methode; sie besteht in der Anwendung von Schwefelchlorür (Halbchlorschwefel, S_2Cl) gemischt mit Schwefelkohlenstoff, wodurch die Vulcanisation in der Kälte vollständig bewirkt wird, nachheriges Brennen also nicht mehr nöthig ist. Der Kautschuk wird so, wie er ist, der Operation unterworfen, die Gutta-Percha aber nach Parkes' Angabe vorher durch Lösen in Terpentinöl oder Steinöl und Verdunstenlassen der geklärten Lösung gereinigt. Die aus dem reinen Material angefertigten Gegenstände werden in eine Lösung von 1 Th. Schwefelchlorür in 40 Th. Schwefelkohlenstoff eine Minute lang eingetaucht und dann rasch in einem warmen Luftstrome getrocknet. Um die während des Trocknens stattfindende längere Einwirkung des Schwefelchlorürs auf die Oberfläche der Gegenstände zu verhindern, wäscht Gerard sie sogleich mit lauwarmem Wasser, welches das Schwefelchlorür zersetzt, also seine weitere Einwirkung aufhebt. Nach dieser Methode kann man es leicht einrichten, daß die Oberfläche nicht zu viel Schwefel enthält, wodurch sie leicht spröde wird, was bei dicken Stücken sehr leicht eintritt, die, um vollständig vulcanisirt zu werden, sehr oft eingetaucht werden müssen. Dicke und dünne Stücke werden deshalb am besten verschieden behandelt, indem man für dünne das Schwefelchlorür mit dem 30-fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff verdünnt und nur einige Secunden eintaucht, für dicke das 60- bis 80-fache Gewicht an Schwefelkohlenstoff nimmt und 2 bis 3 Minuten lang einwirken läßt. Das Eintauchen wird so oft wiederholt, bis man annehmen kann, daß die Gegenstände bis ins Innere durchdrungen sind, nach jedesmaligem Eintauchen mit Wasser abgewaschen und getrocknet und zuletzt eine Stunde lang in Kali- oder Natronlauge gekocht, um den außen etwa anhaftenden freien Schwefel aufzulösen. Bei dieser Methode bedarf man keiner großen Apparate und sie gestattet auch die Ausführung kleiner Gegenstände mit großer Sauberkeit und Accuratesse, wird deshalb in den meisten Fabriken, wenn auch nicht in sehr ausgedehntem Maße, doch für einige Artikel angewendet. Auch aus Lösungen kann man auf diese Weise vulcanisirte Producte darstellen, indem man sie mit der Schweflungsflüssigkeit mischt und eintrocknen läßt.

Parkes empfahl auch, den Kautschuk in einer Knetmaschine mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Th. trocknem Chlorschwefel (nach Gaultier de Claubry ein mit Schwefelchlorür getränkter Schwefel) durchzumischen, bis sie sich verbunden haben. Gaultier de Claubry fand in vielen Sorten von vulcanisirtem Kautschuk Chlorcalcium und ist der Meinung, daß Parkes ein Gemenge von Chlorkalk und Schwefel zum Vulcanisiren anwendet; werden beide nämlich zusammengerieben, so tritt bald ein starker Geruch nach Schwefelchlorür auf und bei Ueberschuß an Schwefel ist das Gemenge in der That ganz ausgezeichnet anwendbar zum Vulcanisiren.

Die in jeder Hinsicht beste Methode hat Gerard empfohlen, nämlich die zu vulcanisirenden Gegenstände in einer auf 140° erhitzten Lösung von Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium von 25° B. 3 Stunden lang liegen zu lassen, wodurch sie vollkommen vulcanisirt werden sollen. Resultate von der Anwendung dieser Methode sind nicht bekannt geworden, jedenfalls ist sie, wenn sie sich bewährt, die beste, indem dabei eine Ueberschweflung vermieden wird, die bei Anwendung der anderen Methoden so leicht eintritt; sie empfiehlt sich auch namentlich durch die vollständige Unschädlichkeit und Ungefährlichkeit der Schwefelkaliumlösung gegenüber der Schweflungsflüssigkeit von Parkes, die in Folge ihres großen Gehalts an Schwefelkohlenstoff so leicht entzündlich ist und auf die Gesundheit der Arbeiter entschieden nachtheilig einwirkt.

Der vulcanisirte Kautschuk ist grau, wird beim Erwärmen nicht klebrig, bei Kälte nicht hart, verändert seine Elasticität nicht, selbst nicht, wenn er ausgedehnt Monate lang der Kälte ausgesetzt ist; die frischen Schnittflächen sind durchaus nicht klebrig und haften nicht an einander, für die Verarbeitung allerdings ein Nachtheil, da sich derartige Gegenstände nicht durch Zusammenkleben aus mehreren Theilen herstellen, und wenn sie verletzt sind, nicht leicht wieder flicken lassen. In Lösungsmitteln, als flüchtigen Oelen, Benzin, Schwefelkohlenstoff ꝛc. quillt er nur wenig auf und bleibt nach dem Verdunsten des aufgenommenen Lösungsmittels durchaus unverändert zurück; Aether wirkt dabei eigenthümlich, indem in den darin aufgequollenen

*) Dingler's Journ. 145, 460; Rep. Pat. Inv. Aug. 1857, p. 142.

Stücken der Schwefel sich an die Oberfläche zieht und hier krystallinisch ablagert; Benzin und Schwefelkohlenstoff verhalten sich nicht so. Kein bekanntes Lösungsmittel löst ihn auf oder macht ihn so aufquellen, wie den reinen Kautschuk. Bei den verschiedenen Vulcanisationsmethoden durchdringt der Schwefel den Kautschuk nicht gleichmäßig, am wenigsten nach der von Parkes; Schwefelkohlenstoff und Aether lösen aus vulcanisirtem Kautschuk 4 bis 5 Proc. unveränderten Kautschuk, sowie den überschüssigen Schwefel, und aus dem Rückstande, der beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt, zieht Alkohol $1\frac{1}{2}$ Proc. Lösliches aus. Payen zerlegte den vulcanisirten Kautschuk durch 2 Monate langes Behandeln mit einem Gemisch aus 10 Th. Schwefelkohlenstoff und 4 Th. absolutem Alkohol in zwei verschieden lösliche Bestandtheile, 65 Proc. waren sehr wenig löslich und blieben zurück, während 25 Proc. einer sehr leicht löslichen Substanz und 10 Proc. Schwefel in Lösung gingen. Nach ihm absorbirt er auch bei längerem Liegen in Wasser nur wenig, nach 2 Monaten nur 0,04 Proc., während entschwefelter 0,06, reiner 0,2 bis 0,26 Proc. aufgenommen hatte. Für Flüssigkeiten ist er weit weniger durchdringlich, als reiner Kautschuk; zwei Ballons von 2 Millimeter Wandstärke, der eine aus reinem, der andere aus vulcanisirtem Kautschuk, mit Wasser unter Druck bis zum doppelten Volum ausgedehnt, verloren durch Verdunsten innerhalb 24 Stunden auf ein Quadratmeter Oberfläche: der erstere 23 Grm., der letztere nur 4 Grm.; bei Füllung mit Luft zeigte sich nach 8 Tagen noch keine Differenz. Er verträgt auch sehr gut verhältnißmäßig starken Druck; Dietzel und Boileau fanden, daß gut präparirter vulcanisirter Kautschuk 14 Kilo auf ein Quadratcentimeter, ohne eine Veränderung zu erleiden, ertrug, bei 18 Kilo trat eine solche ein.

Nur die geringste Menge des Schwefels, der dem Kautschuk behuf der Vulcanisation zugesetzt wird, nur etwa 1 bis 2 Proc. sind innig mit demselben verbunden, die größte Menge ist nur mechanisch beigemengt und wird bei anhaltendem Gebrauch durch das abwechselnde Ausdehnen und Zusammenziehen der Poren entfernt; Aetzkali- oder Natronlauge lösen, besonders bei Siedhitze, diesen mechanisch beigemengten Schwefel und lassen den fester gebundenen zurück. Dieser mechanisch beigemengte, der leicht an dem Auswittern erkannt wird, übt bei längerem Liegen eine nachtheilige Wirkung auf das Präparat aus, die man das Nachbrennen nennt, eine Erscheinung, die bei großem Schwefelgehalt leicht eintritt und wobei der vulcanisirte Kautschuk bei ruhigem Liegen nach und nach hart und spröde wird. Der fester gebundene Schwefel scheint wirklich in chemischer Verbindung in dem vulcanisirten Kautschuk enthalten zu sein, wie aus dem so sehr verschiedenen Verhalten desselben und seiner Bestandtheile gegen Lösungsmittel hervorgeht, und die Menge desselben scheint auch die Eigenschaften des Präparats zu bedingen, indem bei nur geringem Gehalt und kürzerer Dauer des Brennens der sogenannte vulcanisirte, bei großem Gehalt und längerer Einwirkung der hohen Temperatur der hornisirte Kautschuk resultirt; welche Menge von Schwefel aber nöthig ist, den Kautschuk in dieser Art zu verändern, ist leider nicht mit Bestimmtheit bekannt; so viel wie allgemein angewendet wird, ist jedenfalls nicht nöthig, wie man aus dem Verfahren von Parkes ersieht, bei dem eine verhältnißmäßig nur sehr geringe Menge Schwefel zur Wirksamkeit gelangt. Die Verbindung mit dem Schwefel scheint beim Brennen auch nur langsam vor sich zu gehen und, wenn einmal im Gange, bei gewöhnlicher Temperatur fortzuschreiten, wie man aus dem Verhalten des schwefelreichen vulcanisirten Kautschuks bei längerem Liegen annehmen kann.

Bei dem Dunkel, das gegenwärtig noch über die chemischen Verhältnisse des vulcanisirten Kautschuks, über die Art der Wirkung des Schwefels 2c. herrscht, bleibt dem Fabrikanten nur über, sich entweder an die gegebenen Vorschriften bewährter Fabrikanten zu halten und diese streng zu befolgen, oder selbst auf rein empirischem Wege Versuche anzustellen und nach deren Ausfall das zu befolgende Verfahren einzurichten.

Entschwefelter vulcanisirter Kautschuk. Außer dem Uebelstande, bei länger andauernder Einwirkung höherer Temperatur spröde zu werden, haben Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk noch den Nachtheil, daß sie in Verbindung mit Metallgegenständen diese in Folge des großen Gehalts an nur mechanisch beigemengtem Schwefel, durch Bildung von Schwefelmetall meistens schwärzen, sowie auch, daß sie von manchen chemischen Agentien bei längerer Einwirkung doch etwas angegriffen werden. Um diese Uebelstände zu vermeiden, hat man dem vulcanisirten Kautschuk den großen Ueberschuß an freiem Schwefel entzogen, man hat ihn entschwefelt, indem man ihn mit Aetzkali- oder Natronlauge bis zur Lösung desselben kochte, und hat so ein Präparat erhalten, das im Aeußern dem reinen Kautschuk gleicht, aber alle Vortheile des vulcanisirten ohne die angegebenen Nachtheile besitzt. Daraus gefertigte Röhren, die sogenannten Patent-Gummiröhren, widerstehen chemischen Agentien, z. B. Chlor, Ammoniak 2c. noch besser, als die aus vulcanisirtem Kautschuk, haben aber das Unangenehme, daß sie, wenn sie längere Zeit auf Glasröhren festgesessen haben, so fest ankleben, daß sie nicht leicht unverletzt wieder abgezogen werden können; liegen sie längere Zeit ruhig, so werden sie wohl etwas steif, aber nie spröde, und ein mehrmaliges Ausziehen in der Länge giebt ihnen ihre volle Elasticität und Weichheit wieder.

Aber nicht nur zum Gebrauch für Chemiker stellt man Gegenstände aus diesem Material dar; besonders Saugpfropfen für Kinder werden daraus angefertigt, da man bei Anwendung der aus gewöhnlichem vulcanisirten Kautschuk dargestellten, dem zur Erzielung einer helleren Farbe in den meisten Fällen Zinkoxyd in oft sehr großer Menge zugesetzt ist, von diesem Gehalt Nachtheil für die Gesundheit der Kinder beobachtet haben will.

Kautschuk- und Gutta-Percha-Platten. Dieselben werden aus reinem und aus vulcanisirtem Kautschuk dargestellt, aus ersterem durch Zerschneiden der zusammengepreßten Blöcke (feuille sciée),

durch Auswalzen oder Eintrocknenlassen von Kautschuklösungen oder Teigen (feuille relevée), aus vulcanisirtem nur durch Auswalzen; aus Gutta-Percha durch Auswalzen oder Eintrocknenlassen von Lösung.

Zerschneiden der Blöcke. Die massiven Blöcke, die durch Zusammenpressen der im Wolf oder in den Walzwerken zusammengekneteten Schnitzel erhalten sind, werden auf einem horizontal beweglichen Schlitten befestigt und mittelst einer dünnen Messerklinge, die sich in der Minute 800 bis 900 Mal hin und her bewegt, zerschnitten; nach jedesmaligem Durchschneiden wird der Block vorgeschoben und hierdurch die Dicke der zu schneidenden Platten bestimmt. Während des Schneidens läßt man kaltes Wasser überfließen, um das Ankleben der frischen Schnittflächen an einander und an dem durch die starke Reibung sich erhitzenden Messer zu verhindern. Die Tafeln werden dann entweder aus freier Hand oder mit einer Maschine mit kreisförmigen Messern, ähnlich den an einer Papiermaschine befindlichen, in beliebig große Stücke, Bänder ꝛc. zerschnitten, deren Größe durch die Stellung der Messer bestimmt wird.

Zur Herstellung dünner Tafeln zum Gebrauch für Chemiker, zur späteren Darstellung von Fäden ꝛc. preßt man den zusammengekneteten noch plastischen Kautschuk in einer geeigneten Form zu einem cylindrischen Block von etwa 8 Zoll Durchmesser und 1 Fuß Höhe, der dann durch einen seiner Achse parallel gehenden Spiralschnitt in ein Blatt zerschnitten wird, dessen Breite der Höhe des Cylinders entspricht. Die Länge dieses Blattes berechnet sich nach folgender Formel:

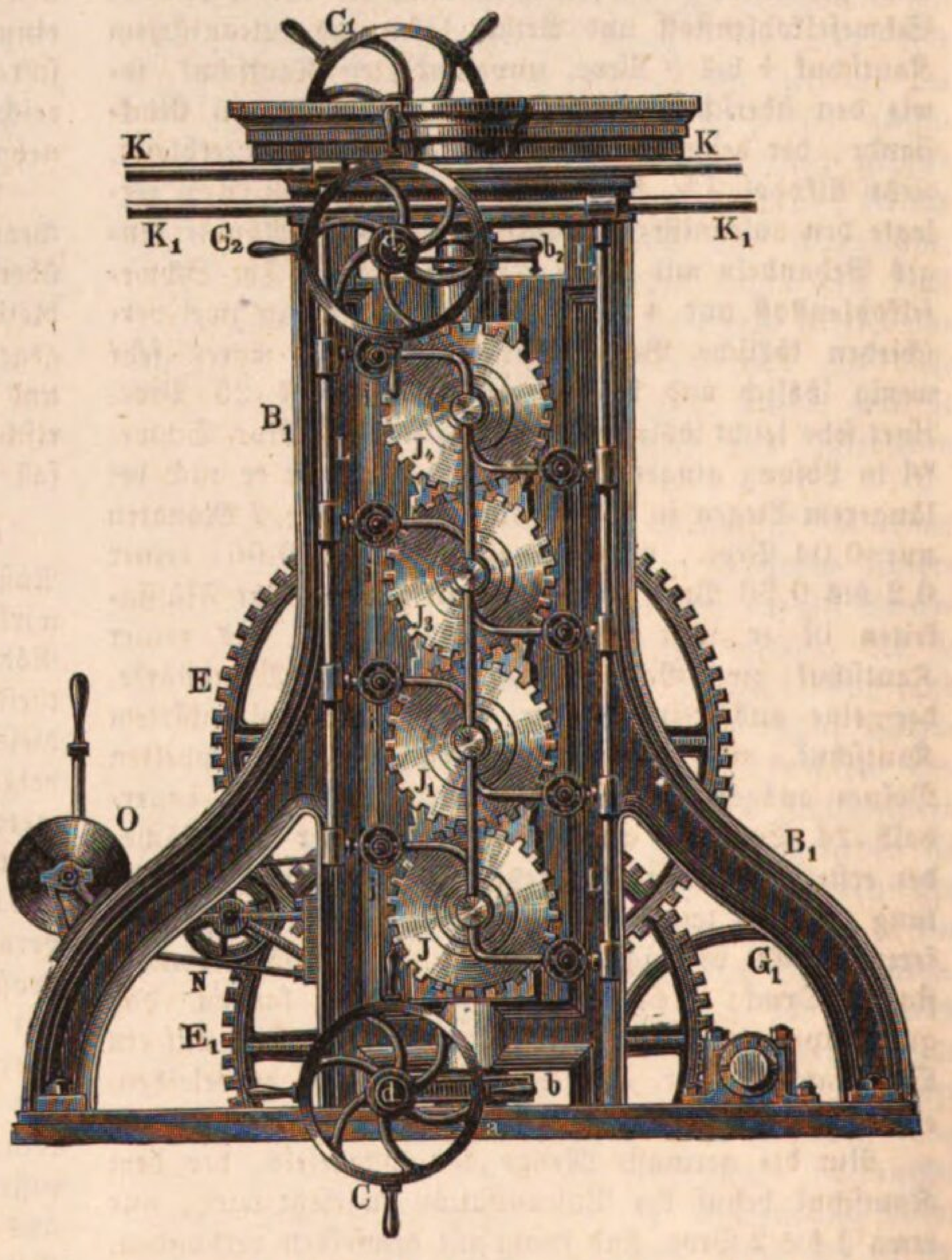
$$L = \pi \frac{D_2 - d_2}{4\,\delta},$$

worin L die Länge des Blattes, D den Durchmesser des zu zerschneidenden Cylinders, d den Durchmesser des zuletzt übrig bleibenden Kernstückes, δ die Dicke des Blattes bezeichnet; für D = 8 Zoll, d = 1½ Zoll, δ = 0,05 Zoll berechnet sich die Länge L zu 80 Fuß 10 Zoll. In dieser Art kann aber nur der amerikanische Kautschuk verarbeitet werden, nicht der ostindische, wegen zu geringer Festigkeit.

Die Walzwerke sind entweder einfache, die den oben beschriebenen gleichen, oder, wo besonders glatte und gleichmäßige Platten von großen Dimensionen dargestellt werden sollen, größere Werke, Calander.

Die Calander zur Herstellung sehr egaler und glatter Kautschukplatten von genau bestimmter Dicke und Breite ist in Fig. 1001 in einer rechtwinklig gegen die Längsrichtung der Walzen genommenen Ansicht dargestellt. Dieselbe enthält vier hohle Walzen von Gußeisen von gleichem Durchmesser und gleicher Länge, die sich sämmtlich mit gleicher Geschwindigkeit drehen. Die bronzenen Lager für die hohlen Zapfen der Walzen sind in dem eisernen Gerüste $B_1 B_1$ verschiebbar angebracht, so daß sie in verticaler Richtung stellbar sind und gestatten, die Entfernung der Walzen nach der bezweckten Dicke der Kautschukplatten genau zu justiren; nur die Lager der zweiten Walze J_1 liegen unverrückbar fest, weil dieser Walze zunächst die Drehung von außen mitgetheilt und von ihr auf die übrigen drei Walzen übertragen wird. Um zunächst die unterste Walze J stellen zu können, dienen zwei auf die beiden

Fig. 1001.



Lager wirkende Stellschrauben a, die mittelst der Räder b und der in dieselben eingreifenden auf der Welle d sitzenden Schraube ohne Ende durch das Handrad C beliebig angezogen werden können. Indem also der Arbeiter dieses Handrad rechts oder links dreht, hebt oder senkt er beide Lager und mit ihnen die unterste Walze, ohne ihren Parallelismus mit der zweiten zu stören. Durch einen ähnlichen Mechanismus erfolgt auch die Stellung der oberen Walzen und zwar sowohl der Entfernung zwischen J_3 und J_4 unter einander, als auch beider von J_1. Die vier Lager dieser oberen Walzen nämlich befinden sich in einem verschiebbaren Schlitten, welcher vermittelst eines gleichen Mechanismus durch das Handrad C_1 gehoben werden kann und an dem die Lager der Walze J_3 befestigt sind, durch Drehung der Kurbel C_1 wird also die Walze gehoben oder gesenkt, also ihr Abstand von J_1 regulirt. Auf gleiche Weise geschieht die Stellung der Walze J_4, deren Lager in dem erwähnten Schlitten verschiebbar sind und durch die entsprechenden Theile b_2 d_2 und C_2, die sich sämmtlich an dem Schlitten befinden, auf und ab bewegt werden können. Die Bewegung wird zunächst von der Dampfmaschine einer Riemenscheibe G_1, von

dieser mittelst eines Getriebes dem Zahnrade E_1 und einem auf der Achse desselben sitzenden Getriebe, von diesem wieder dem Zahnrade E und durch dieses endlich der Walze J_1 mitgetheilt. Indem das an der dem Rade E entgegengesetzten Seite dieser Walze befindliche Rad J_1 in die Räder J und J_3 eingreift, überträgt es die Drehung auf die entsprechenden Walzen, deren letzte endlich vermittelst J_3 und J_4 wieder die oberste Walze umtreibt. Um die Walzen durch warmes Wasser oder durch Dampf zu erwärmen, befinden sich oben an dem Gerüst der Maschine zwei Röhren KK und $K_1 K_1$, deren erstere mit dem Dampf- oder Wasserraum des Dampfkessels communicirt und von welcher das vertical absteigende Rohr L ausgeht, aus dem der Dampf oder das Wasser durch die mit Hähnen i versehenen Zweigröhren mittelst Stopfbüchsen in die hohlen Zapfen eingeleitet wird. Durch ein ganz gleiches Röhrensystem L_1 i_1 tritt das Wasser wieder aus, um endlich durch das Rohr K_1 abzufließen. Zwischen den oberen Walzen befinden sich zwei auf einer Stange verschiebbare und durch Schrauben zu befestigende Backen, durch deren Entfernung von einander die Breite der Kautschukplatte bestimmt wird.

Die auszuwalzenden Blöcke werden auf 40°, die Walzen auf 100° erwärmt und man läßt den Kautschuk bei jedesmal enger gestellten Walzen so oft passiren, bis die gewünschte Dicke erreicht ist. Die Platten verlassen die Walzen weich und klebend und werden, um das Zusammenkleben zu verhindern, erst durch kaltes Wasser gezogen oder mit Talkpulver bestreut, ehe sie aufgerollt werden. Hancock empfiehlt, um ihm die klebrige Adhärenz der Oberfläche zu nehmen, während des Walzens Talkpulver bis zum doppelten Gewicht des Kautschuks zuzusetzen und das gleichartige Gemisch dann auszuwalzen; das so erhaltene Präparat wird aber in seinen Eigenschaften wesentlich vom reinen Kautschuk abweichen.

Beim Auswalzen der Gutta-Percha bedient man sich ebenfalls der oben angegebenen Walzwerke oder eines Streckapparats, der durch zwei über einander befindliche polirte Stahlwalzen und eine unter der unteren Walze befindliche polirte Stahlplatte gebildet wird. Den Gutta-Percha-Ballen plattet man durch Schlagen mit einem hölzernen Hammer etwas aus und legt ihn vor die Stahlplatte, er wird dann sofort von der Walze ergriffen und in ein Band ausgepreßt, welches die Walze umschlingt und dann durch die zweite Walze passirt, welche etwas enger gestellt ist, so daß es dort noch einen vermehrten Druck und stärkere Streckung erhält. Die fertige Platte legt sich auf ein langes endloses Gewebe, auf dem sie so lange verweilen kann, bis sie hinreichend erstarrt ist; sollte dieses nicht schnell genug eintreten, so bläst man mittelst eines Ventilationsapparats oder mittelst eines Fächers kalte Luft auf dieselbe. Endlich windet sie sich auf eine Walze und ist dann zum Verkauf fertig. Die Streckwalzen lassen sich durch Schrauben enger oder weiter stellen, so daß man mit derselben Maschine die stärksten, zu Treibriemen u. dgl. bestimmten Platten und die feinsten Blätter darstellen kann.

Bei dem reinen Kautschuk und der reinen Gutta-Percha kann jede beliebige Dicke der Platten durch die Stellung der Walzen und öfteres Passirenlassen durch dieselben bestimmt werden; bei der Darstellung von Platten aus den vulcanisirten Stoffen, wo die schwefelhaltige Mischung ausgewalzt wird, müssen dieselben durch einmaliges Walzen vollständig fertig gemacht werden, da die Masse zu weich ist, um sich fassen und nochmals zwischen die Walzen bringen lassen zu können. Es werden daraus direct nur dünne Tafeln hergestellt; dicke, die dabei nicht gleichmäßig ausfallen würden, erhält man durch Zusammenlegen mehrerer dünner unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln, damit keine Luftblasen eingeschlossen werden. Die zum Auswalzen der schwefelhaltigen Masse angewendeten Walzen sind entweder glatt polirt, oder, wie z. B. zu der Darstellung der Sohlen für Gummischuhe, entsprechend gemustert; sie werden $^1/_8$ Zoll oder noch enger gestellt. Die gewalzten Platten werden bei kleinen Dimensionen von einer Zinktafel aufgenommen, bei größeren von einem Gewebe ohne Ende. Bei Anwendung der Calander läßt man beim letzten Glattwalzen eine polirte Zinktafel oder ein angefeuchtetes Leinen mit durchgehen, mit dem man die Platte aufwickelt; die Oberfläche verliert in diesem Falle natürlich die Glätte und nimmt Eindrücke von dem Leinen an. Dicke Platten werden durch Aufeinanderlegen mehrerer dünner folgendermaßen dargestellt. Eine Zinktafel mit einer dünnen ausgewalzten Platte der schwefelhaltigen Kautschukmischung wird auf einen ebenen Tisch gelegt und darauf eine andere Zinktafel mit einer gleichen Kautschukplatte so, daß das untere Blatt etwas vorsteht; dann wird das obere etwas über den Rand der Zinktafel vorgezogen, daß es direct auf dem unteren Blatte aufliegt; hier wird eine leichte Walze von Zinkblech aufgesetzt, und während ein Arbeiter langsam die zwischen den beiden Kautschukblättern liegende Zinktafel wegzieht, rollt ein anderer die Walze langsam hinterher, drückt so beide Blätter auf einander und entfernt zugleich sämmtliche Luftblasen vollständig.

Durch Eintrocknenlassen von Kautschukteig stellt Sollier Platten her, indem er ein leinenes Gewebe ein bis zwei Mal mit Mehlkleister überzieht, wenn derselbe getrocknet ist, Kautschukteig daraufstreicht und nach dem Trocknen einen neuen Ueberzug giebt u. s. f., bis die gewünschte Dicke erreicht ist, worauf nach völligem Austrocknen das Kautschukblatt abgezogen wird. Der reine Mehlkleister trocknet nicht mit ganz glatter Oberfläche ein, das Kautschukblatt ist daher auch uneben; soll dasselbe ganz eben werden, so setzt man dem Mehlkleister Melasse zu und giebt zuletzt einen Ueberzug mit einem Gemenge von Tischlerleim und Melasse, das mit vollkommen glatter Oberfläche eintrocknet. Einen hierzu passenden Kautschukteig erhält man, indem man 10 Pfd. zerschnittenen Kautschuk mit 7 Pfd. Schwefelkohlenstoff 2 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäße stehen läßt und die aufgequollene Masse tüchtig durcharbeitet, um sie gleichmäßig zu machen; läßt man das damit bestrichene Leinen in einem verschlossenen, auf 40° erwärmten Raume trocknen, so kann man den verdunstenden Schwefelkohlenstoff wieder gewinnen.

Benzinger stellt ebenfalls durch Eintrocknenlassen

von Lösungen Kautschukplatten dar und beseitigt zugleich die Klebrigkeit der Oberfläche, die in solchen Fällen namentlich sehr groß ist; er läßt 1 Th. zerschnittenen Kautschuk in 11 Th. Camphin aufquellen, zerquetscht die aufgequollene Masse und drückt sie durch ein feines Drahtgewebe, um sie recht gleichartig zu machen, versetzt sie dann mit $\frac{1}{2}$ Th. heißer gesättigter Schwefelleberlösung, welche damit eine gelbliche Emulsion bildet, und läßt diese in flachen Formen eintrocknen; dabei zieht sich die Schwefelleberlösung vollständig an die Oberfläche und der Kautschuk soll nicht klebend und frei von Schwefel (?) zurückbleiben.

Auch mittelst der von Aubert und Gerard ursprünglich zur Darstellung von Fäden aus einem mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol dargestellten Kautschukteige angewendeten Presse (s. unten) können Blätter fabricirt werden; es wird unten an dem Preßcylinder quer vor dessen unterer Oeffnung eine an beiden Enden geschlossene Röhre angesetzt, die an ihrer unteren Seite einen Längsschlitz hat. Beim Pressen tritt der Teig aus diesem als ein Blatt aus und wird dann, wie unten bei den Fäden angegeben werden wird, von einem Gewebe ohne Ende aufgenommen und getrocknet.

Fäden werden aus Kautschuk durch Zerschneiden der rohen Handelswaare, von ausgewalzten Blättern, Röhren und Cylindern, dann aus Kautschukteig dargestellt, aus Gutta-Percha durch Zerschneiden von Bändern oder Platten; die aus dem rohen Kautschuk in Flaschen geschnittenen Fäden sind am dauerhaftesten und übertreffen alle auf andere Weise dargestellten an Festigkeit bedeutend.

Fäden aus rohem Kautschuk. Die Kautschukflaschen werden erst in Form von Scheiben oder Muffen gebracht, diese durch einen Spiralschnitt in ein langes Band, das man dann in Fäden zerschneidet. Möglichst regelmäßige Flaschen von recht starker Wandung werden nach Entfernung des Halses durch einen Querschnitt in zwei Hälften zerschnitten, die dabei als gut erkannten, vollkommen dichten, nicht blasigen oder schwammigen Stücke durch längeres Kochen in Wasser erweicht, in cylindrischen Pressen zwischen starken eisernen Platten kräftig gepreßt und in diesem Zustande einige Wochen einer möglichst starken Kälte ausgesetzt. Die so erhaltenen Scheiben werden auf der Platte eines Apparats befestigt, der sie gegen ein feststehendes Messer in der Art bewegt, daß sie sich dreht und stetig ihren Mittelpunkt dem Messer zu bewegt, so daß sie also spiralig in ein Band zerschnitten wird, dessen Dicke davon abhängt, wie rasch der Mittelpunkt der Kautschukscheibe dem Messer zubewegt wird; statt des geraden Messers kann auch ein kreisrundes angewendet werden, in beiden Fällen läßt man kaltes Wasser überfließen, um das Aneinanderkleben zu verhindern. Man verarbeitet die Flaschen auch in der Art, daß man Hals und Boden abschneidet, die dadurch erhaltene Muff in heißem Wasser einweicht, stark ausdehnt und über einen mit Kautschuk überzogenen hölzernen Cylinder zieht und dann durch einen Spiralschnitt mittelst eines geraden oder kreisförmigen Messers in ein Band zerschneidet.

Diese Bänder werden aus freier Hand oder meistens mit einer besonderen Maschine in Fäden zerschnitten. Diese Maschine besteht aus einem Paar in festen Lagern sich drehender eiserner Walzen, die nach Art eines bei der Eisenfabrikation gebräuchlichen Eisenschneidewerkes in einander greifen, wobei man wohl, um den Schneiden eine gewisse Schärfe zu geben, ihre schmalen Umfänge mit V-förmigen eingedrehten Cannelirungen versieht, wodurch die Wirkung einer Vereinigung mehrerer Kreisscheeren gleichkommt. Newton ließ sich zum Zerschneiden breiter Blätter die folgendermaßen eingerichtete Maschine patentiren. Ein Rahmengestell trägt an einem Ende eine Walze zur Aufnahme des zu zerschneidenden Blattes, in der Mitte den aus drei Walzen bestehenden Schneideapparat, am anderen Ende eine Leitwalze und darüber eine Spule zur Aufnahme der Fäden. Der Schneideapparat besteht aus drei über einander liegenden Walzen, deren unterste mit kreisförmigen Messern besetzt ist, die in verschiedener Entfernung von einander festgestellt werden können. Die mittlere Walze ist von Metall und hat umlaufende Einschnitte, die den Messern der unteren Walze entsprechen; die oberste ist von Holz oder Metall und glatt. Die beiden oberen Walzen, von gleichem und geringerem Durchmesser als die unterste, drehen sich mit gleicher Geschwindigkeit und führen das Kautschukblatt gleichmäßig der großen Schneidewalze zu, die sich hundert Mal so rasch dreht, als jene und mit dem unteren Theil in Wasser taucht, um die Messer immer naß zu erhalten. Das zu zerschneidende Blatt wird über die oberste Walze geleitet, passirt zwischen dieser und der eingeschnittenen und gelangt zwischen diese und die unterste, welche es in Fäden zerschneidet, deren Breite der Entfernung der Messer von einander entspricht; sie gehen dann über die Leitwalze und werden auf die Spule aufgewickelt.

Fäden von großer Länge stellt man dar durch Zerschneiden von Röhren; eine Walze wird, mit einer Röhre von Kautschuk überzogen, an einer Schraubenspindel von der Länge der Walze angebracht, so daß sie sich beim Umdrehen wie die Mutter einer Schraube fortschraubt, bei jeder Umdrehung um die Höhe eines Schraubenganges; durch ein gegen die Walze gerichtetes Messer wird dann die Röhre in Form einer Spirale zu einem Faden zerschnitten, dessen Dicke, durch die Höhe der Schraubengänge bestimmt, nach der Anzahl derselben auf einen Zoll Länge als Nr. 20, 30, 40 ꝛc. bezeichnet wird. Forster hat diesen Apparat verbessert, indem er die Dicke der zu schneidenden Fäden unter Anwendung einer einzigen Schraube durch eine veränderliche Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen bestimmt, während früher für jede Dicke eine besondere Schraubenspindel nöthig war, die bei der Länge sehr kostspielig war.

Auch die Blätter, die man durch Zerschneiden von in cylindrische Formen gepreßtem Kautschuk erhält (s. oben), werden mit Kreismessern oder auf besonderen Maschinen zu Fäden zerschnitten; es läßt sich hierzu aber auch nur der amerikanische Kautschuk anwenden, nicht der ostindische, wegen seiner zu geringen Festigkeit. Brookmann stellt solche beliebig dicke Cylinder aus gewalzten Blättern dar, indem er das Blatt auf eine Walze wickelt, über der sich eine in beweglichen Lagern

drehende Walze befindet, die, durch Hebel und Gewicht beschwert, auf die untere drückt und unter welcher sich eine hohle heizbare Walze befindet. Beim Aufrollen des Blattes auf die mittlere Walze werden durch gleichzeitige Anwendung von Druck von oben und von Wärme von unten die einzelnen Lagen fest auf einander gepreßt und innig mit einander verbunden und so ein Cylinder erhalten, dessen Dicke von der Länge des Kautschukblattes abhängt; dieser kann dann durch einen Spiralschnitt in ein Band und dieses in Fäden zerschnitten werden. Einen Vortheil dieser Methode kann man nur schwer finden, da sich ja Blätter von jeder Dimension einfacher durch Auswalzen erhalten lassen; mindestens erscheinen die empfohlenen Operationen überflüssig.

Bänder und Fäden aus Gutta-Percha. Streifen und Bänder fabricirt man auf dieselbe Weise, wie die Platten, man bringt dann nur neben den Streckwalzen eine Reihe von spitzen, scharfen Messern an, deren Schneiden gegen die Walzen gerichtet sind und die die Gutta-Percha-Platte berühren, sobald sie die Walzen verläßt. Je nach der Entfernung der Messer von einander werden die Bänder schmäler oder breiter werden. Die so zertheilten Bänder legen sich auf das endlose Gewebe und werden dann nach dem Erkalten auf die Trommel gewunden.

Im Jahre 1847 wurde Hancock ein sehr einfacher, aber äußerst praktischer Apparat zur Anfertigung von Kautschukbändern von beliebiger Breite und Dicke und zur Darstellung von Fäden jeder Dimension patentirt. Er besteht in zwei starken Walzen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen und in die die Form der Fäden eingeschnitten ist. Will man z. B. runde Fäden darstellen, so wählt man zwei Walzen, in die rings auf ihrer Oberfläche gleich tiefe, halbrunde Rinnen eingeschnitten sind. Diese Rinnen liegen einander so nahe, daß sie durch scharfe Kanten begrenzt werden. Legt man nun zwei solcher Walzen so über einander, daß sie sich gerade berühren, so werden die Scheidewände der Rinnen Messer bilden, die die zwischen die Walze gebrachte Gutta-Percha zerschneiden, während sie sich in die durch die Rinnen gebildeten Vertiefungen einpreßt und in Form von kreisrunden Fäden die Walzen verläßt. Man erhält dann natürlich so viele Fäden, als Rinnen in der Walze vorhanden sind. Die Gutta-Percha wird am zweckmäßigsten erst zu einer Platte, deren Dicke dem Durchmesser der Fäden entspricht, ausgewalzt und, ehe man sie in den Apparat gelangen läßt, in einer Trommel auf 90 bis 100° erhitzt. Für halbrunde Fäden ersetzt man die untere cannelirte Walze durch einen blank polirten Stahlcylinder, die Fäden werden dann unten abgeplattet und oben halbrund werden. Zur Darstellung von viereckigen oder sechseckigen Fäden wendet man ebenfalls zwei Walzen an, deren Vertiefungen diesen Formen entsprechen. Sobald die Fäden die Walzen verlassen, gelangen sie in einen Behälter mit kaltem Wasser und werden, sobald sie erstarrt sind, auf Trommeln aufgewunden.

Runde Fäden aus Kautschuk. Alle durch Zerschneiden von rohem Kautschuk, Platten oder Bändern erhaltenen Fäden sind nicht rund, sondern viereckig; Aubert und Gerard zu Grenelle bei Paris haben ein Verfahren zur Darstellung runder Fäden von beliebiger Länge und Dicke erfunden, das im Auspressen eines Kautschukteiges durch runde Löcher von entsprechender Weite besteht. Der gereinigte Kautschuk wird mit einer geeigneten Maschine in feine Schnitzel verwandelt und diese in luftdicht verschließbaren zinnernen Büchsen mit dem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff, dem 5 Proc. Alkohol von 85 Proc. zugesetzt sind, übergossen und längere Zeit stehen gelassen. Die Wirkung dieses Alkoholzusatzes beruht darauf, daß er den Kautschuk nicht auflöst, sondern die an einander abhärirenden Theilchen von einander trennt, so daß sie sich durch Drücken leicht zertheilen lassen und beim Verdunsten wieder vereinigen, so daß der Rückstand die ursprünglichen Eigenschaften zeigt; gleiche Wirkung haben Holzgeist, Fuselöl, die den Kautschuk ebenfalls nicht lösen. Nach 12 bis 15 Stunden ist der Kautschuk so aufgequollen, daß die Masse die Consistenz eines Mehlkleisters hat, sie wird zur Reinigung durch ein feines Messingsieb gedrückt und in einen senkrecht stehenden Cylinder gebracht, dessen Bodenplatte ähnlich wie ein Drahtzug durchlöchert ist, und zwar liegen die Löcher in einer Reihe; oder es wird quer vor den Cylinder ein an beiden Enden geschlossenes eisernes Rohr angesetzt, das an der unteren Seite eine Reihe schräg eingebohrter Löcher hat, in die zinnerne Spitzen (Filières), die Formen für die Fäden, eingesetzt werden. Nach Einsetzung eines genau passenden Stempels in den Cylinder wird durch Druck die Masse in Form runder Fäden von dem Durchmesser der Löcher in der Bodenplatte oder den Zinnformen ausgepreßt. Die frischen weichen Fäden werden von einem über zwei Walzen gespannten Tuch ohne Ende von Wollensammet aufgenommen, das sie 4 Meter weit fortführt, gelangen von hier auf ein ebenfalls über zwei Rollen gehendes feines Drahtgewebe ohne Ende, auf dem sie eine rüttelnde Bewegung erhalten und mit Talkpulver bestreut werden, um das Ankleben zu verhindern, das sie 1 Meter weit fortführt; sie gelangen dann auf fünf Leinen ohne Ende, deren jedes sie 16 Meter weit fortführt und die zur Raumersparniß über einander angebracht sind. Diesen Raum von 85 Meter, etwas mehr als 270 Fuß rheinl., durchlaufen die Fäden in einer Zeit von 10 Minuten und sind dann durch Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs hinreichend abgetrocknet, um aufgerollt werden zu können; sie gelangen durch eine Art Trichter einzeln in Zinnbüchsen, die jede auf einer runden, am Rande gezahnten Scheibe stehen und alle durch ein großes Zahnrad um ihre Achse gedreht werden, so daß die Fäden sich in den Büchsen in Form einer Spirale zusammenlegen. Die Fäden können so natürlich von jeder beliebigen Länge und Dicke hergestellt werden, man hat nur, ehe der Preßcylinder entleert ist, neue Masse einzutragen; die Dicke wird durch die Formen bestimmt, doch macht man sie nicht dünner, als von 1 M.-M. Durchmesser. Durch das Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs verringert sich der Durchmesser natürlich, so daß ein durch ein Loch von 1 M.-M. Durchmesser gepreßter Faden nach dem Trocknen nicht mehr so stark ist; für einen Faden, der aus einer Masse von $\frac{1}{3}$ Kautschuk

und $^2/_3$ Schwefelkohlenstoff mit einem Durchmesser von 1 M.-M. gepreßt ist, berechnet sich mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts vom Kautschuk (0,93) und Schwefelkohlenstoff (1,27) eine Zusammenziehung auf 0,72 M.-M. (Heeren.)

Strecken der Fäden. Sollen dünnere Fäden dargestellt werden, als sie die Presse liefert, oder sollen geschnittene Fäden sehr dünn gemacht werden, so werden sie gestreckt. Aubert und Gerard beobachteten, daß der Kautschuk, wenn er ausgedehnt einige Zeit einer Temperatur von 115° ausgesetzt wird, diese Ausdehnung beim Erkalten behält, sich dann durchaus wie ein normaler Faden verhält, so daß dieselbe Operation wiederholt, durch mehrmaliges Wiederholen also der Theorie nach jeder beliebige Grad von Feinheit erreicht werden kann; doch setzt die geringe Festigkeit sehr dünner Fäden dem weiteren Strecken bald eine Grenze. Auch für Fäden aus vulcanisirtem Kautschuk läßt sich dieses Verfahren anwenden, da bei der Temperatur von 115° die Vulcanisation noch nicht erfolgt; erst nach genügender Streckung werden sie auf die zum Brennen nöthige Temperatur erhitzt.

Zur Darstellung runder Fäden aus Gutta-Percha bringt man die erweichte Gutta-Percha in einen Cylinder, dessen Boden mit Löchern von der Form des darzustellenden Fadens durchbohrt ist. Durch einen Stempel übt man kräftigen Druck auf die plastische Masse und preßt sie in ein unter den Cylinder gestelltes Gefäß mit kaltem Wasser.

Kautschukröhren. Zum Gebrauch in chemischen Laboratorien, um Glasröhren mit einander zu verbinden, stellte man sich früher Röhren aus reinem Kautschuk folgendermaßen dar. Ein Blatt von ausgewalztem Kautschuk von der Breite, daß, wenn es um die Glasröhre gelegt wird, noch aufstehende Ränder übrig bleiben, wird erwärmt um die Röhre gelegt, die Ränder zusammengefaßt und mit einer etwas erwärmten reinen Scheere dicht an der Glasröhre mit einem Schnitt abgeschnitten; die Schnittränder werden, wenn sie nicht unmittelbar an einander haften, durch Aneinanderdrücken vereinigt, wobei jedoch jede Berührung derselben mit dem Finger sorgfältig zu vermeiden ist. Zur Verstärkung kann man noch ein Blatt umlegen, bringt dann aber die Naht auf der der ersten entgegengesetzten Seite an. Jetzt wird man kaum in die Lage kommen, sich selbst derartige Röhren darzustellen, da der Handel dieselben von vulcanisirtem Kautschuk in allen irgend angewendeten Dimensionen liefert.

Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk werden wie die aus reinem aus der schwefelhaltigen Kautschukmasse über einen Dorn geformt und auf diesem gebrannt. Der Dorn, ein Draht oder Rohr von Eisen, wird auf einen Streifen von Kautschukmasse, dessen Breite dem Umfange des Dorns entspricht, gelegt, die Ränder aufgebogen und zusammengedrückt; oder der Kautschukstreifen wird spiralig um den Dorn gelegt und die Ränder dann vereinigt. Das Ganze wird mit einem leinenen Bande spiralig fest umwunden und so gebrannt; dieses Leinen hinterläßt Eindrücke, die auf allen Röhren dieser Art nachher noch zu erkennen sind. Sehr starke Röhren, z. B. zu Bufferringen für Eisenbahnwagen, werden dargestellt durch Aufwickeln eines Blattes der schwefelhaltigen Masse auf eine hölzerne Rolle oder einen eisernen Cylinder bis zur erforderlichen Dicke und nachheriges Brennen auf dieser Rolle. Röhren mit Gewebeeinlage, oder auf der inneren oder äußeren Seite mit Gewebe überzogen, werden durchaus analog hergestellt; bei ersteren wird die über einem Dorn geformte Röhre mit dem Gewebe, das mit Kautschuklösung bestrichen ist, umwickelt und dann eine zweite Kautschuklage umgelegt, mit einem Leinenstreifen umwickelt und gebrannt.

Turner verstärkt diese Röhren durch Verbinden mit Spiralen oder Ringen von Metall, so daß sie einen Druck von 50 bis 100 Pfd. auf den Quadratzoll aushalten können. Um einen Metalldorn wird wie oben ein Rohr gebildet, mit Kautschuklösung überstrichen, eine Spirale oder Ringe von Draht daraufgeschoben und dann mit einem Kautschukblatte, das auf der einen Seite mit Kautschuklösung überstrichen ist, umwickelt und fest zusammengedrückt, wodurch die Spirale fest von dem Kautschuk umschlossen wird. Man kann derartige Röhren aus reinem, wie aus vulcanisirtem Kautschuk herstellen.

Auch mit der von Aubert und Gerard zum Fadenpressen empfohlenen Maschine können Röhren gepreßt werden, indem man die einfach durchbohrten Formen durch solche mit einem Dorn ersetzt; dieser Dorn ist hohl und im Innern der Form seitlich gebogen, mündet hier nach außen und wird mit einem Wasserzuleitungsapparat in Verbindung gesetzt. Sowie beim Niedergehen des Stempels in dem Cylinder die Kautschukröhre die Form verläßt, wird sie durch Zusammendrücken verschlossen und zugleich durch den hohlen Dorn Wasser eingeleitet, wodurch das Zusammenfallen und Aneinanderkleben der Wände verhindert wird. Die Aufnahme und das Weiterführen der Röhren geschieht wie bei den Fäden; nach vollständigem Trocknen werden sie entleert.

Röhren aus Gutta-Percha. Eine der ausgebreitetsten und wichtigsten Anwendungen der Gutta-Percha besteht in der Anfertigung von Röhren, in welcher Form man sie zu Pumpenstiefeln, Schiffspumpen, Speiseröhren für Locomotiven, Hebern in Bergwerken, Saug- und Vertheilungsröhren für Feuer- und Gartenspritzen, Waschmaschinen verwendet; da sie dem Einfluß des Chlors und der Säure widerstehen, so gebraucht man sie mit Vortheil in Bleichereien und chemischen Fabriken; in die Wände von Gebäuden legt man sie, um von einem Raum des Hauses mit dem anderen sprechen zu können u. s. w. Selbst für solche Zwecke, bei denen die Röhren einem sehr hohen Druck ausgesetzt werden müssen, kann man sich ihrer bedienen, denn die Zähigkeit der Gutta-Percha verhindert ein Zerreißen, so lange nicht eine unverhältnißmäßige Gewalt angewendet wird. Bei in Birmingham angestellten Versuchen ergab sich, daß Röhren von 8 Linien Durchmesser Monate lang einem Druck einer Wassersäule von 200 Fuß ausgesetzt werden konnten, ohne im geringsten zu leiden. Selbst bei einem Drucke von

337 Pfd. pr. Quadratzoll fand nicht die geringste Beschädigung Statt. Den zur Zersprengung erforderlichen Druck konnte man dort nicht ermitteln, weil die Pumpen keinen stärkeren als den angegebenen Druck auszuüben vermochten.

Die Anfertigung der Röhren ist außerordentlich einfach, sie geschieht ganz auf die bekannte Weise der Drainröhrenfabrikation. Die weiche Gutta-Percha wird, so wie sie aus der Knetmaschine kommt, in einen Cylinder gebracht, an dessen vorderer Seite eine dem äußeren Durchmesser der Röhre entsprechende Oeffnung befindlich ist; dem inneren Durchmesser entspricht ein in den Mittelpunkt dieser Oeffnung eingesetzter metallischer Kern. Die hintere Oeffnung des Cylinders wird durch einen luftdicht passenden Kolben verschlossen, der durch Maschinenkraft vorwärts getrieben wird.

Zum Füllen dient entweder eine durch Verschraubungen zu sichernde Oeffnung am oberen Theile des liegenden Cylinders, oder man führt die Gutta-Percha-Masse nach Beseitigung des Druckkolbens durch die hintere Oeffnung ein. Beim Eintragen der Gutta-Percha geht man möglichst sorgfältig zu Werke, damit keine Luftblasen in die Masse eingeschlossen werden, die sonst, nachdem die starke im Cylinder stattfindende Compression aufgehört hat, beim Heraustreten aus der Maschine mit Knall zerplatzen und den Theil der Röhre, welcher sie eingeschlossen enthielt, unbrauchbar machen würden. Man vermeidet die Einschließung der Luftblasen am besten dadurch, daß man zur Zeit nur kleine Klumpen von Gutta-Percha einbringt, diese durch Feststampfen möglichst gleichmäßig vertheilt, dann erst eine andere Quantität hinzubringt und damit fortfährt, bis der Cylinder gefüllt ist. Sobald der Stempel in Bewegung gesetzt wird, wird die Gutta-Percha stark zusammengedrückt und bahnt sich durch die an der entgegengesetzten Seite befindliche Oeffnung einen Ausweg. Sie erscheint dort in Form einer weichen Röhre, die unfehlbar zusammenfallen würde, wenn man sie nicht unterstützen würde. Dieses geschieht dadurch, daß man die Röhre sofort in kaltes Wasser passiren läßt, worin sie einerseits abgekühlt wird, andererseits aber auch hinreichend geschützt ist, so daß ihre Anfangs noch sehr weich bleibenden Wände nicht ihre Form verlieren. Das Wasser befindet sich in einem 50 Fuß langen Canal, den die Röhre ganz durchläuft; nachdem sie diesen Weg zurückgelegt hat, ist sie hinreichend erstarrt, um auf eine Trommel von 3 bis 4 Fuß Durchmesser aufgewunden zu werden. Durch rechtzeitige Füllung des Cylinders kann man den Röhren jede beliebige Länge geben; es ist auf diese Weise eine Röhre von 1000 Fuß Länge in einem Stück, ohne Verbindungen, dargestellt, wohl überhaupt die längste Röhre, die aus irgend welchem Material gefertigt wurde.

Durch das Nachfüllen des Cylinders muß die Operation häufig unterbrochen werden, wodurch ein nicht unbedeutender Zeitverlust entsteht. Dieses wird durch ein Nickels und Selby*) patentirtes Verfahren vermieden. Sie wenden statt des Kolbens ein in entgegengesetzten Richtungen rotirendes Walzenpaar an, welches auf die Oberfläche der in einem verhältnißmäßig kleinen Preßraum enthaltenen Gutta-Percha drückt. Die weiche Gutta-Percha wird zwischen diese Walzen gebracht, wodurch sie schon sehr comprimirt in den Preßraum kommt. Sie wird in demselben Maße zugeführt, wie der in dem Raume befindliche Vorrath zur Bildung der Röhre verbraucht wird, so daß ein ununterbrochener Betrieb stattfinden kann. Der Preßraum ist an einzelnen Stellen mit doppelten Wänden umgeben, um in dem Zwischenraume Dampf circuliren zu lassen, der die Masse stets auf der richtigen Temperatur erhält.

Bei allen diesen Methoden ist die Länge der zu erzielenden Röhren und Schläuche, wenn sie aus vulcanisirtem Kautschuk oder Gutta-Percha dargestellt werden, abhängig von der Größe des zum Brennen dienenden Dampfkessels. Cohen, Vaillant u. Co. in Harburg haben sich neuerdings ein Verfahren patentiren lassen, Röhren, Schläuche, Treibriemen ꝛc. von unbegrenzter Länge unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und hoher Temperatur herzustellen. Das Verfahren ist folgendes: Nachdem das eine Ende der herzustellenden Röhre in der verlangten Gestalt und Größe hergestellt ist, wird es mit dem Dorn in eine Presse gebracht, deren Platten in der Art ausgehöhlt sind, daß sie auf einander gelegt eine vollständige Röhre bilden; sie sind hohl und können durch eingeleiteten Dampf auf die zum Brennen nöthige Temperatur gebracht werden. Ist das eine Ende in die Presse gebracht worden, so werden die Platten fest verschroben und geheizt und die Röhre so lange darin gelassen, bis sie vulcanisirt ist, dann wird sie um die Länge, die vulcanisirt ist, vorgeschoben, das folgende Stück gebrannt und so fort; da das eine ungebrannte Ende immer aus der Presse herausragt, also unverändert bleibt, können hier immer beliebig viele neue Röhrenstücke nach und nach angesetzt werden, es kann also eine Röhre von unbegrenzter Länge dargestellt werden. Sollen derartige Röhren gefüttert werden, so wird das Ende des Futters schief geschnitten, um eine festere Verbindung und eine Muff zu bilden, die von beliebiger Länge und Stärke gemacht wird; die Presse wird beiderseits erweitert, so daß die Röhrenenden bequem verbunden werden können.

Hohle Gegenstände aus reinem Kautschuk und reiner Gutta-Percha werden aus den ausgewalzten Blättern oder aus letzterer durch Pressen dargestellt. Aus den Kautschukblättern werden nach Schablonen die passenden Stücke zugeschnitten und durch Zusammendrücken der frischen Schnittflächen vereinigt; bei der Gutta-Percha werden die zu verbindenden Ränder mit einem heißen Eisen überfahren, so daß sie oberflächlich schmelzen und dann zusammengedrückt, oder sie wird in heißem Wasser erweicht, in oder über die Formen gedrückt oder gepreßt und unter Druck erkalten gelassen. Die weiche Gutta-Percha erfüllt alle Vertiefungen vollständig, so daß ein sehr genauer Abdruck erhalten wird.

Im Februar 1857 wurde von Dr. Normanby ein Patent genommen, um die Gutta-Percha mittelst Thierkohle zu entfärben und um feine Blätter und Ballons daraus zu verfertigen. Die Gutta-Percha

*) Dingler's Journ. 133, 349; Rep. Pat. Inv. Mai 1854, S. 414.

wird zuerst auf mechanischem Wege, durch Zerschneiden, Waschen und Kneten so weit wie möglich von allen mechanischen Verunreinigungen befreit. Dann löst man sie in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Terpentinöl, Steinkohlennaphta oder Schwefelkohlenstoff, von denen ungefähr 20 Th. auf je 1 Th. Gutta-Percha erforderlich sind. Man erhält dadurch eine trübe, braune, syrupähnliche Flüssigkeit, die man so lange ruhig stehen läßt, bis sich der größte Theil der fremden Substanzen zu Boden gesetzt hat. Die geklärte Lösung wird mittelst eines Hebers vom Bodensatze abgezogen und in einen mit guten Kühlvorrichtungen versehenen Destillirapparat gebracht, worin man, um die Gutta-Percha in fester Form zu erhalten, das Lösungsmittel bei gelinder Wärme verdampft. Zur Darstellung von feinen Blättern, Ballons u. dgl. gießt man die gereinigte, mittelst Schwefelkohlenstoff bereitete Gutta-Percha-Lösung in ein Gefäß, dessen Form dem darzustellenden Gegenstande entspricht, also z. B. in einen an einem Ende verschlossenen Glascylinder. Das Gefäß wird so lange nach allen Richtungen gedreht und gewendet, bis seine Wände ganz gleichmäßig von der Flüssigkeit benetzt sind, dann läßt man den Ueberschuß der Lösung austropfen. Nach kurzer Zeit wird der Schwefelkohlenstoff gänzlich verdunstet sein, die Wände des Glases sind dann mit einer feinen Schicht Gutta-Percha bedeckt, die sich beim Erstarren beträchtlich zusammenzieht und dann leicht aus dem Gefäß genommen werden kann. Man muß dabei aber die Vorsicht gebrauchen, den Glascylinder nicht mit der warmen Hand zu berühren, da die Gutta-Percha sich an alle so erwärmte Stellen anlegen wird. Schneidet man nun den Theil, welcher am Boden oder an dem verschlossenen Ende des Glascylinders befindlich war, ab, so erhält man einen an beiden Enden offenen Cylinder von Gutta-Percha, den man nur der Länge nach zu spalten braucht, um ein Blatt zu erhalten. Auf dieselbe Weise kann man dünne, halbdurchsichtige Ballons oder beliebig anders gestaltete Körper darstellen, da die Gutta-Percha-Lösung alle Vertiefungen einer Form erfüllen und jede beliebige Form annehmen wird. Wenn man dies Gutta-Percha-Häutchen durch eine enge Oeffnung aus einer Form zu nehmen hat, so thut man am besten, diese Oeffnung mit einem durchbohrten Kork, in den ein Glasrohr eingesetzt ist, zu verschließen und dann durch Saugen mit dem Munde oder einer Luftpumpe einen luftverdünnten Raum in der Form zu erzeugen; das Gutta-Percha-Häutchen wird sich dadurch von den Seitenwänden ablösen und so zusammenfallen, daß man es leicht herausnehmen kann. Die Stärke der Gutta-Percha-Schicht richtet sich ganz nach der Concentration der Lösung.

Hohle Gegenstände aus vulcanisirtem Kautschuk, welche ihre Form genau beibehalten sollen, verlangen besondere Vorsichtsmaßregeln und werden je nach dem Zweck verschieden dargestellt. Bei hohlen Formen wird der mit einem Lösungsmittel erweichte Kautschuk mit Schwefel gemischt und in die Formen gegossen oder gepreßt und nach dem Trocknen gebrannt; oder man bedient sich sehr dünner Lösungen, schwenkt damit die Form aus, gießt den Ueberschuß aus, läßt eintrocknen und wiederholt dieses, bis eine genügend dicke Schicht erhalten ist; nach vollständigem Trocknen wird ebenfalls in der Form gebrannt.

Meistens werden solche Gegenstände auch aus mehreren Stücken, die aus gewalzten Blättern der schwefelhaltigen Kautschukmasse nach Schablonen geschnitten sind, wobei man die Scheere so führt, daß schräge Schnittflächen entstehen, die das Aneinanderkleben erleichtern und fester halten, zusammengekittet; vor dem vollständigen Schließen wird etwas Wasser, kohlensaures Ammon oder eine andere Substanz, die sich bei der Temperatur des Brennens in Dampf verwandelt, eingeschüttet, dann verschlossen und in die Form gebracht. Der sich entwickelnde Dampf übt einen starken Druck auf den Kautschuk aus und preßt ihn vollständig in alle Vertiefungen der Form ein, so daß diese genau erfüllt wird; nach dem Fertigbrennen wird ein kleines Loch eingestochen, um Luft einzulassen, da der Kautschuk sonst in Folge der Condensation des Dampfes und Bildung eines luftleeren Raumes zusammenfallen würde.

Die bekannten Springbälle werden in dieser Weise angefertigt, nach dem Brennen aber noch, um sie recht elastisch zu machen, mit comprimirter Luft gefüllt; sie werden, wenn sie aus der Form genommen sind, mit einer fein durchbohrten Nadel durchstochen, durch die man mittelst einer kleinen Compressionspumpe Luft von 2 bis 3 Atmosphären Druck einpreßt, dann werden sie von der Nadel abgezogen und das Loch recht rasch, ehe die comprimirte Luft ganz entweichen kann, mit etwas weicher Kautschukmasse verschlossen, zuletzt bunt angemalt.

Die kleinen rothen Gasballons, das bekannte Spielzeug, werden aus sehr dünn geschnittenen Blättern von Para-Kautschuk aus vier Stücken, die unten einen kleinen Ansatz zur Bildung einer Röhre behufs der Füllung haben, zusammengeklebt, nach der Methode von Parkes vulcanisirt, gefärbt und gefirnißt, damit sie, wenn sie durch Gas stark ausgedehnt sind, dieses nicht zu rasch wieder verlieren. Einen hierzu tauglichen Firniß erhält man durch Lösen von 32 Th. Gummi arabicum und 8 Th. Zucker in 60 Th. Wasser, oder 28 Th. Dextrin und 12 Th. weißem Leim in 60 Th. Wasser; auch Collodium mit 5 bis 6 Proc. Ricinusöl versetzt giebt einen guten Ueberzug.

Tupfballen und Schwärzwalzen für Druckereien werden mit einem Kautschukblatt überzogen und nach der Methode von Parkes vulcanisirt.

Druckwalzen zum Gebrauch in Färbereien ꝛc. werden unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Wärme folgendermaßen hergestellt. Ueber die abzuformende Walze wird eine eng anschließende, aus einem Blatt der schwefelhaltigen Kautschukmasse angefertigte Röhre gezogen und diese dicht und fest mit Baumwollenzeug umwickelt, so daß alle Vertiefungen vollständig ausgefüllt werden; die ganze Masse wird dann gebrannt, nach dem Brennen die Röhre abgezogen und umgestülpt, so daß das Innere nach außen kommt. — Für einige Zwecke brauchbare flache Druckformen erhält man auch, indem man die gravirte, auf 93° erhitzte Walze mit einigem Druck langsam über eine lange Platte der schwefelhaltigen Masse gehen läßt und dann brennt.

Gummischuhe kamen früher aus Süd-Amerika in den Handel, wo sie wie der Flaschenkautschuk aus dem rohen Safte durch Bestreichen von thönernen Schuhformen und Trocknenlassen dargestellt wurden; sie waren allerdings haltbar, aber theuer und nichts weniger als schön. Später wurden sie aus Kautschukblättern durch Zusammenkleben dargestellt, diese hatten aber den Nachtheil, daß sie ihre Elasticität leicht verloren. Goodyear fertigte zuerst aus vulcanisirtem Kautschuk Schuhe, jetzt liefert sie jede Fabrik, in bedeutender Menge die zu Harburg, die täglich 3000 Paar anfertigt, die sich durch Leichtigkeit, Eleganz und billigen Preis auszeichnen. Die schwefelhaltige Kautschukmasse wird mit Kienruß gefärbt, durch Walzen auf einem tricotartigen Gewebe befestigt, aus diesem nach Schablonen die erforderlichen Stücke ausgeschnitten und über hohlen eisernen Formen zusammengesetzt; alle Verbindungen werden geklebt. Dann werden sie mit einem Asphaltlack überzogen und über dem Leisten im Luftbade gebrannt. Oft zeigen diese Schuhe keine ganz vollkommene Elasticität, da sie wegen des Lacküberzuges beim Brennen oft nicht lange genug der nöthigen Temperatur ausgesetzt werden können.

Sehr starke Ringe zu Buffern für Eisenbahnwagen werden aus dicken Röhren, deren Darstellung oben angegeben ist, geschnitten und entweder auf einer eisernen oder hölzernen Rolle oder in eisernen Kästen gebrannt.

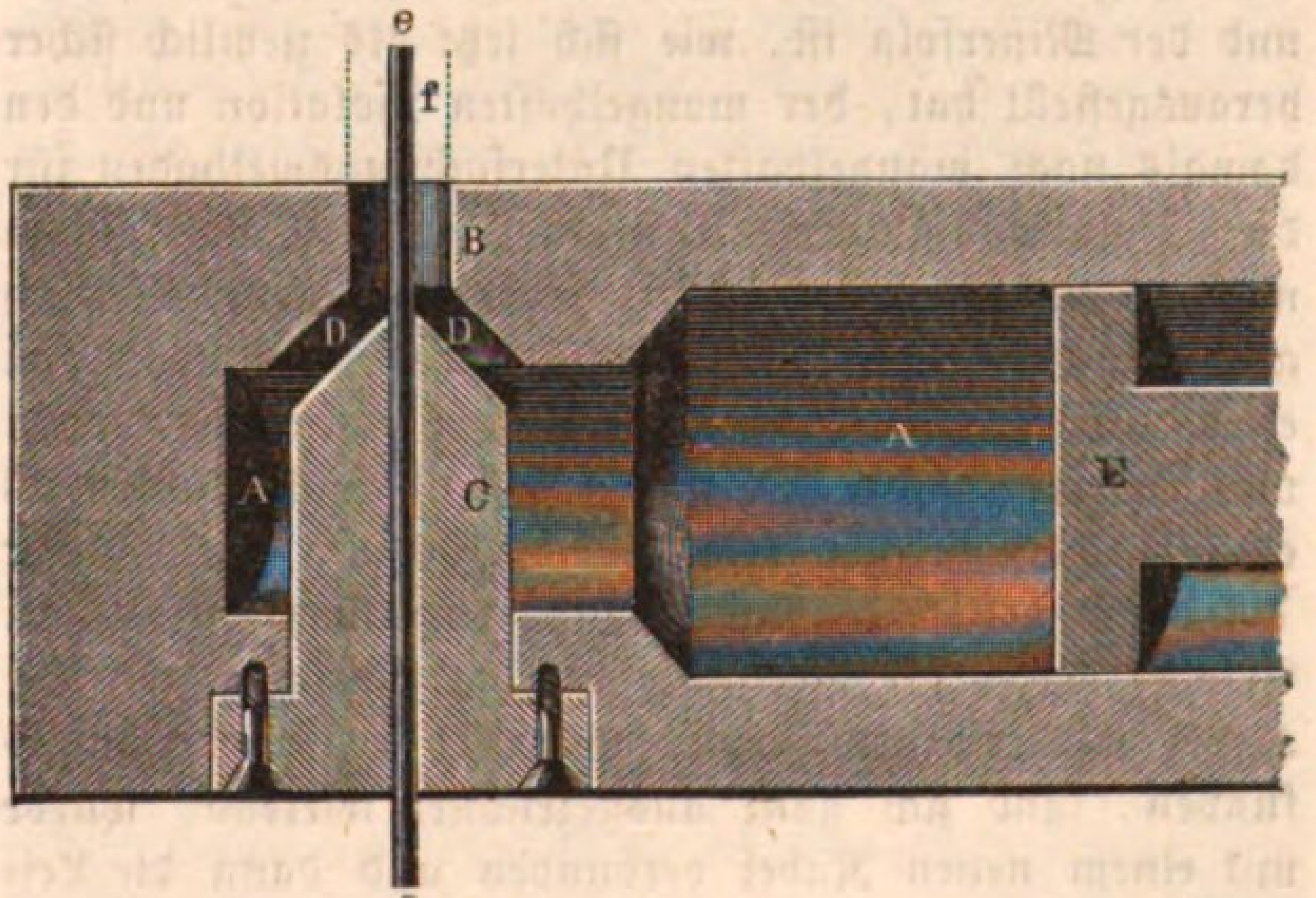
Massive Bälle und Kugeln werden aus **vulcanisirtem Kautschuk** durch Einpressen der schwefelhaltigen Masse in Kugelformen und Brennen in denselben, aus **reinem Kautschuk** folgendermaßen dargestellt: Ein Block von gereinigtem Kautschuk wird gegen eine cylindrische Reibe, ähnlich der in den Zuckerfabriken zum Zerreiben der Rüben dienenden, die in der Minute 500 bis 600 Umdrehungen macht, gedrückt; dadurch werden kleine Schnitzelchen abgerissen, die durch die Reibung erhitzt und in Folge der vielen frischen Trennungsflächen sich sehr leicht wieder vereinigen lassen; sie werden mit der Hand zusammengeballt und in kugeligen Formen stark zusammengepreßt, nach 5 bis 6 Stunden noch stärker zusammengepreßt, der Kälte ausgesetzt und nach 12 Stunden aus der Form genommen; sie haben vollständig die ihnen gegebene Form angenommen und behalten sie auch, nachdem man sie, um ihnen die Elasticität wieder zu geben, auf 40° erwärmt hat. Durch Ueberstreichen mit dickem Kautschukfirniß und Rollen in feiner Scheerwolle erhalten sie einen tuchartigen Ueberzug, der sehr fest anhaftet.

Massive Gegenstände aus Gutta-Percha. Derselbe Apparat, welcher zum Formen der Röhren dient, wird nach einem Goodyear ertheilten Patent zum Pressen massiver Gegenstände benutzt. Die Hauptöffnung einer aus mehreren Stücken bestehenden Metallform wird vor der Oeffnung des Preßcylinders befestigt, dann setzt man den Kolben in Bewegung und treibt so viel Gutta-Percha unter kräftigem Druck in die Form, bis die weiche Masse aus den zum Entweichen der Luft angebrachten Oeffnungen hervordringt. Die Gutta-Percha schmiegt sich allen Vertiefungen auf das Innigste an und giebt das getreueste Bild der Form wieder.

Umhüllung der Telegraphendrähte mit Gutta-Percha. Eine Anwendung der Gutta-Percha, die man wohl die wichtigste nennen kann, beruht auf ihrem vollkommenen Isolationsvermögen. Ihr verdanken wir, daß der elektrische Draht jetzt Flüsse und Meere durchkreuzt, daß der Ocean selbst keine Grenze des augenblicklich schnellen Verkehrs mehr bildet. Der erste Gedanke zur Isolirung der Drähte mit Gutta-Percha ging von Siemens aus, er beabsichtigte damit die unterirdische Fortleitung der Telegraphendrähte auszuführen, und Berlin-Potsdam war die erste Station, auf welcher sie angewendet wurde; bald darauf wurden auch die Telegraphenleitungen von Berlin-Frankfurt a. M. und Berlin-Köln mit mit Gutta-Percha überzogenen Kupferdrähten ausgeführt. Diese Anwendung hat sich aber nicht bewährt, denn es fand sich nach einiger Zeit, daß die Gutta-Percha-Hülle von Thieren im Boden angefressen und so die Isolation des Drahts zerstört werde. Man ist daher auf dem festen Lande zu den gewöhnlichen Leitungen auf hölzernen Stangen zurückgekehrt; im Meere hat die Gutta-Percha sich aber auf das Glänzendste bewährt.

Die Umkleidung des Metalldrahts wird fast auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die Darstellung der Gutta-Percha-Röhren. In Fig. 1002 ist der Apparat dargestellt, der in der Anstalt von Fonrobert und Bruckner*) in Berlin benutzt wird. A ist der innere Theil

Fig. 1002.



des gewöhnlichen Preßcylinders; B die Oeffnung, durch welche der Draht und die Hülle herausgelangen; C ist ein durchbohrter Block, dessen Höhlung gerade weit genug ist, um den Kupferdraht e dicht zu umschließen. Durch den Druck des Kolbens E wird die weiche Gutta-Percha aus dem Cylinder herausgepreßt und sie zieht durch die starke Reibung den Kupferdraht mit sich fort. Der Raum D zwischen dem Block C und der Seitenwand des Cylinders ist noch etwas weiter als die Oeffnung B, damit die weiche Gutta-Percha noch vor ihrem Heraustreten möglichst comprimirt werde.

Sollen mehrere isolirte Drähte zu einem gemeinsamen Strang vereinigt werden, so läßt man sie entweder durch nahe neben einander liegende Oeffnungen desselben Cylinders austreten, oder man stellt sie mit

*) Dingler's Journ. 115, 260.

mehreren neben einander liegenden Cylindern dar und vereinigt sie alsdann durch Durchpressen durch ein gemeinsames weiteres Ziehloch. Zum Schutz gegen äußere mechanische Verletzungen wird das Ganze mit Spiralen von starkem Eisen- oder Stahldraht umgeben.

Der oben beschriebene Apparat von Nickels und Selby läßt sich ebenfalls leicht für diese Arbeit herrichten. Man braucht nur einen durchbohrten Block der Oeffnung gegenüber einzuschalten, den Kern zu beseitigen und die Mündung der Oeffnung so weit zu verengen, als dem äußeren Durchmesser des zu isolirenden Drahts entspricht.

Es ist hier nicht der Ort, weitläufig auf die Construction submariner und anderer Telegraphenleitungen einzugehen; eine etwas genauere Beschreibung des zwischen Europa und Amerika gelegten Telegraphenkabels wird aber durch die Wichtigkeit des Gegenstandes gerechtfertigt sein. — Nachdem im Jahre 1851 die Legung einer submarinen Telegraphenleitung von Dover nach Calais durch den Canal gelungen war, folgten bald andere, besonders im Mittelmeere, die sich alle ausgezeichnet bewährten, und es tauchte bald die Idee einer Verbindung von Europa mit Amerika durch eine Telegraphenleitung auf; in England bildete sich eine Gesellschaft, die ein Kabel darstellte, das im Sommer 1858 gelegt wurde. Die Legung war tadellos und es hatte nicht weniger als 100 Depeschen mit zusammen 4359 Worten befördert, als es aufhörte zu functioniren; die Möglichkeit einer Verbindung war also constatirt und der Mißerfolg ist, wie sich jetzt als ziemlich sicher herausgestellt hat, der mangelhaften Isolation und den damals noch mangelhaften Untersuchungsmethoden für die Isolationsfähigkeit zuzuschreiben. Einige Jahre nachher, im Sommer 1865, wurde ein neuer Versuch gemacht, bei dem aber der unglückliche Fall eintrat, daß etwa auf der Mitte der Entfernung zwischen Europa und Amerika das Kabel riß. Sogleich wurde abermals ein neues Kabel angefertigt, dessen Legung im Sommer 1866 mit bestem Erfolge gelang; von gleich glücklichem Erfolge waren die Versuche, das im Vorjahre gerissene Kabel wieder aufzufischen, gekrönt; es wurde aufgefunden, fand sich ganz ausgezeichnet wirkend, wurde mit einem neuen Kabel verbunden und dann die Leitung ebenfalls nach Amerika weiter geführt, so daß jetzt Europa und Amerika durch zwei Telegraphenleitungen mit einander in Verbindung stehen.

Das Kabel von 1858. Die Leitung besteht aus einem Kupferstrang aus 7 Drähten, 6 um einen herum gelegt, 107 Pfd. pr. Seemeile wiegend, isolirt durch 3 Lagen Gutta-Percha, 261 Pfd. schwer per Knoten. Den äußeren Schutz bilden 18 Stränge aus Holzkohlendraht, jeder bestehend aus 7 Drähten (6 um einen herum), spiralig um den Kern gelegt, der mit einer Bekleidung von mit einer Theermischung getränktem Hanf ausgepolstert war. Die einzelnen Drähte hatten Nr. 22½ des Drahtmessers, der vollständige Strang Nr. 14 der Drahtlehre. Es wog in der Luft 21 Ctnr., im Wasser 13,4 Ctnr. pr. Seemeile, die Zerreißungsfestigkeit betrug 3 Tonnen 5 Ctnr. oder 4,85 Mal so viel, als sein Gewicht im Wasser per Knoten betrug, die Bruchfestigkeit war also 2,05 Mal so groß als die für die größte vorkommende Tiefe von 2400 Faden erforderliche Stärke.

Das Kabel von 1865 hatte als Leitung ebenfalls einen Strang aus 7 Kupferdrähten (6 um einen herum), aber 300 Pfd. pr. Seemeile schwer, die in Chatterton'sche Masse gehüllt waren; jeder Draht hatte Nr. 18 des Drahtmaßes, der Strang Nr. 14 der Drahtlehre. Die Isolirung bestand aus 4 Lagen Gutta-Percha, abwechselnd mit 4 Lagen Chatterton'scher Masse, 400 Pfd. schwer pr. Seemeile. Den äußeren Schutz bildeten 10 Drähte von Nr. 15 der Drahtlehre, aus Webster's und Horsfall's homogenem Eisen gezogen, deren jeder einzelne mit 5 Strängen von mit einer conservirenden Masse getränktem Manillagarn umgeben war; das Ganze wurde spiralförmig um den Kern gelegt, der mit gewöhnlichem Hanf, mit conservirender Masse getränkt, umwickelt war. Das Gewicht des Kabels betrug in der Luft 35¾ Ctnr., im Wasser 14 Ctnr. pr. Seemeile, die Zerreißungsfestigkeit 7 Tonnen 15 Ctnr. oder das 11-fache seines Gewichts im Wasser pr. Knoten, die Bruchfestigkeit war also 4,64 Mal so groß als die für die größte vorkommende Tiefe erforderliche Stärke.

Das Kabel von 1866 weicht nur wenig von dem vorigen ab; die 10 Drähte der äußeren Umhüllung sind verzinkt und jeder mit 5 Strängen aus weißem Manillahanf, der mit einer nicht isolirenden Masse getränkt ist, umwickelt. Seine Bruchfestigkeit beträgt 162 Ctnr., sein Gewicht in der Luft 31 Ctnr., im Wasser 14¾ Ctnr. pr. Seemeile; der Bruchmodul soll 5,1 Tonnen betragen.

Wasserdichte Gewebe. Die Herstellung von für Wasser undurchdringlichen Geweben besteht einfach darin, dieselben mit Stoffen zu überziehen, welche, in Wasser unlöslich, die Oeffnungen derselben verschließen; viele Substanzen sind dazu anwendbar, der Kautschuk wegen seiner vielen ausgezeichneten Eigenschaften ganz besonders. Mackintosh, ein Engländer, war der Erste, der ihn zur Herstellung derartiger Stoffe verwendete, Goodyear dehnte die Fabrikation weiter aus und ihnen sind später Viele gefolgt, die zu den verschiedensten Zwecken solche wasserdichte Stoffe herstellten. Die mit Kautschuk überzogenen Gewebe haben das Unangenehme, daß sie auch luftdicht sind, bei ihrer Anwendung zu Kleidungsstücken ꝛc. also die Ausdünstung hemmen und so schädlich werden können; zur Darstellung von Stoffen, die von Feuchtigkeit nicht durchdrungen werden, ohne doch zugleich luftdicht zu sein, werden durchaus andere Compositionen verwendet, deren Beschreibung und Anwendung, da sie keinen Kautschuk enthalten, hier zu weit führen würde. Die Art der Darstellung der mit Kautschuk überzogenen Gewebe ist nach dem beabsichtigten Zweck verschieden, sowie, ob derselbe rein oder vulcanisirt, in Form von Blättern oder in Lösung zur Anwendung kommt; sie werden einfach und doppelt hergestellt, d. h. das Gewebe wird nur auf einer Seite mit Kautschuk überzogen, oder eine Kautschuklage kommt zwischen zwei Gewebe.

Bei der oben angegebenen Methode der Darstellung von Kautschukplatten durch Auswalzen resultirt das

Blatt sehr weich und klebend; läßt man es in diesem Zustande zugleich mit einem Gewebe zwischen einem Paar erhitzter Walzen durchgehen, so wird der Kautschuk fest in das Gewebe eingedrückt, man erhält einen einerseits mit Kautschuk überzogenen Stoff, der zu manchen Zwecken, zur Darstellung von Luftkissen ꝛc. ausgezeichnet ist. Luftkissen z. B. werden daraus angefertigt, indem man die nach Schablonen zugeschnittenen Stücke auf einander legt und an den Rändern durch festes Zusammendrücken mit warmem Eisen verbindet; diese Stellen werden zweckmäßig vorher mit einer recht dicken Kautschuklösung überstrichen, das Aneinanderkleben der anderen Stellen durch Bestreuen mit Talkpulver verhindert. — Wird das frisch ausgewalzte Kautschukblatt zwischen zwei Lagen des Gewebes zwischen den erhitzten Walzen durchgehen gelassen, so erhält man die dicken, nach ihrem ersten Darsteller Mackintosh genannten Zeuge, die früher vielfach zu Kleidungsstücken, Waterproof, verarbeitet wurden. — Dumas empfahl, den Kautschuk aus seiner Lösung in Aether durch Alkohol zu fällen, ihn in diesem weichen Zustande auf Zeug auszubreiten, ein anderes Stück Zeug darauf zu legen und das Ganze durch heiße Walzen gehörig zusammenzupressen; auch empfahl er, die ätherische Lösung des Kautschuks über erwärmte Walzen fließen zu lassen, auf diese Weise dünne Platten herzustellen und diese zwischen zwei Lagen Zeug mit kräftigen Walzen zu befestigen. Beide Methoden haben sich aber keinen Eingang in die Praxis verschafft.

Johnson wendet vulcanisirten Kautschuk in folgender Art an: Ein Blatt desselben wird oberflächlich durch Kochen in Kali- oder Natronlauge entschwefelt, darauf erst mit säurehaltigem, dann mit reinem Wasser abgewaschen, getrocknet und oberflächlich rauh gemacht, indem man es über eine Walze gehen läßt, deren Oberfläche mit Sand- oder Schmirgelpapier belegt ist, und die 800 bis 900 Umdrehungen in der Minute macht; das so vorgerichtete Blatt wird zwischen zwei mit Kautschuklösung überstrichene Gewebe gelegt und mittelst eines Walzenpaares zusammengepreßt. Man fertigt solche Gewebe mit einer Einlage von vulcanisirtem Kautschuk auch in der Art an, daß man das Gewebe zugleich mit der noch weichen schwefelhaltigen Masse die Walzen passiren läßt; diese drücken die Masse aus einander und fest in die Poren des Gewebes ein, so daß der Ueberzug sehr fest haftet; durch die Stellung der Walzen läßt sich leicht die Dicke der Kautschuklage bestimmen. Oder man nimmt das frisch ausgewalzte Blatt von schwefelhaltiger Masse zwischen zwei Geweben auf und vereinigt Alles durch ein abermaliges Walzen. Das Brennen solcher Stoffe geschieht, indem man sie über hinreichend erhitzte Walzen oder Platten gehen läßt, oder in Luft- oder Dampfbädern.

Neuerdings wendet man allgemein den Kautschuk in Auflösung oder Teigform an und überzieht das Gewebe auch entweder auf einer Seite oder bringt den Kautschuk zwischen zwei Lagen des Gewebes. Zur Lösung dienen allgemein flüchtige Oele und die leichtflüchtigen Bestandtheile des Steinkohlentheers, die allerdings den Nachtheil haben, daß sie sich nur sehr schwer ganz verflüchtigen und den reinen Kautschuk etwas weich und unangenehm riechend zurücklassen. Der neueren Industrie ist es gelungen, diese Uebelstände durch Anwendung des vulcanisirten Kautschuks fast ganz zu vermeiden; doppelte Gewebe mit Kautschukeinlage, die früher hauptsächlich dargestellt wurden, weil man dem Kautschuk die klebrige Beschaffenheit der Oberfläche nicht nehmen konnte, werden jetzt, da dieses gelungen ist, kaum mehr dargestellt, oder nur da, wo der Kautschuk verdeckt werden soll.

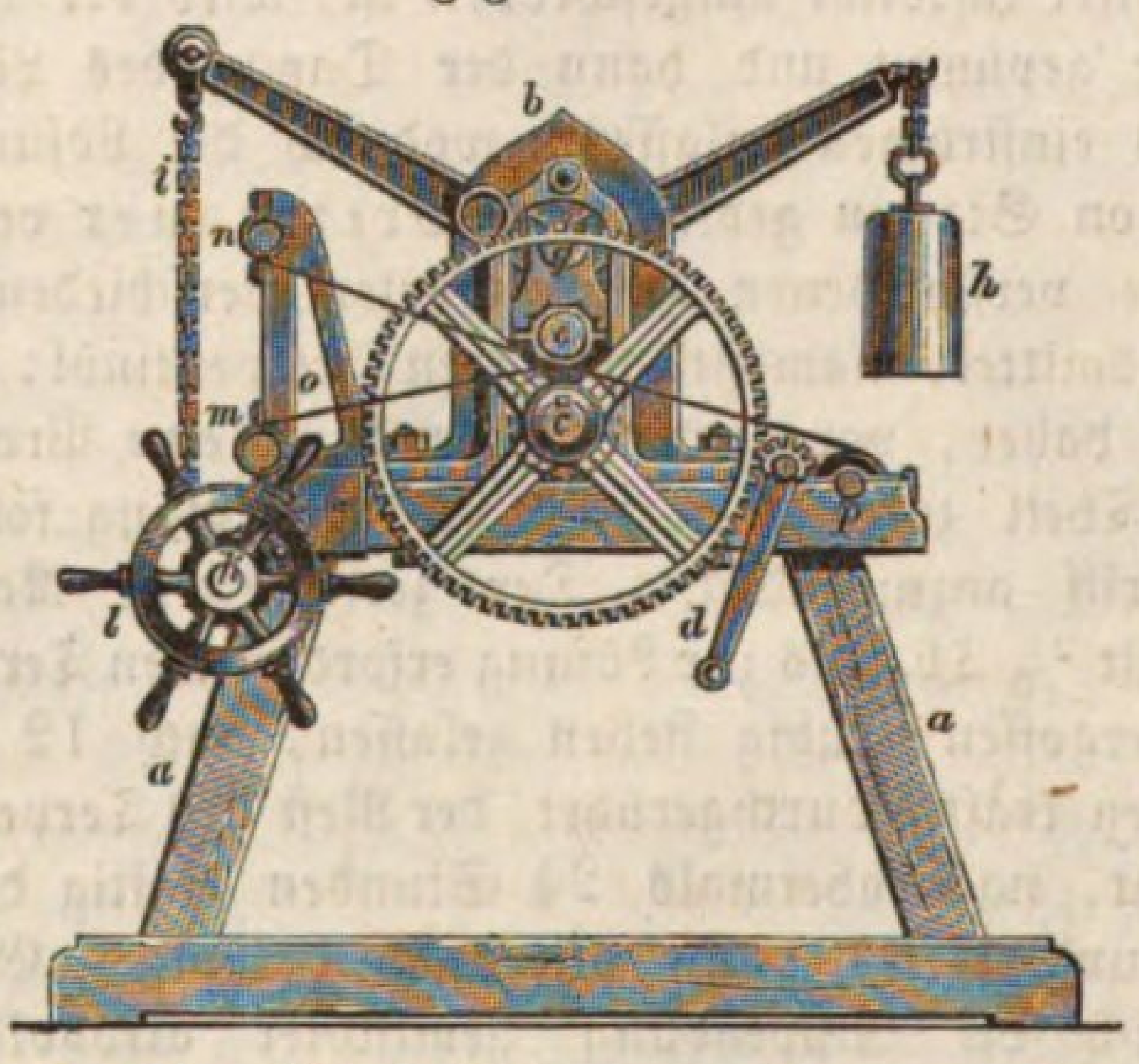
Zur Darstellung der Lösungen wird der Kautschuk, die rohe Handelswaare oder Abfälle von der Verarbeitung, zerkleinert, z. B. in einer der oben beschriebenen Maschinen, in stehenden eisernen Cylindern mit dem Lösungsmittel übergossen und unter öfterem Umrühren bis zur Lösung stehen gelassen; die Menge des Lösungsmittels richtet sich ganz nach der beabsichtigten Consistenz, sowie nach der Dichtigkeit des damit zu überstreichenden Gewebes, beträgt jedoch meistens bedeutend weniger, als das Gewicht des angewendeten Kautschuks. — Hancock ließ sich zur Darstellung der Lösungen die Anwendung dampfförmiger Lösungsmittel patentiren; er füllt die mit seiner patentirten Maschine erhaltenen Kautschukschnitzel in einen eisernen, luftdicht verschließbaren Cylinder, in dessen oberen Theil zwei Röhren münden, deren eine mit einer Luftpumpe, die andere mit dem das Lösungsmittel enthaltenden Gefäße in Verbindung steht; nachdem der Cylinder gefüllt und der Deckel luftdicht aufgeschroben ist, wird der Apparat luftleer gepumpt und dann der Dampf des Lösungsmittels einströmen gelassen, wodurch die Lösung sehr rasch von Statten geht. Nach Bretthauer verhalten sich die verschiedenen Handelssorten verschieden gegen Lösungsmittel, namentlich gegen Terpentinöl; er empfiehlt daher, vor seiner Anwendung eine Probe mit einem Theil zu machen und bei der Lösung folgenden Handgriff anzuwenden. Der zerschnittene Kautschuk wird mit $^2/_3$ Th. des zur Lösung erforderlichen Terpentinöls übergossen, ruhig stehen gelassen, nach 12 bis 24 Stunden kräftig durchgerührt, der Rest des Terpentinöls zugesetzt, nach abermals 24 Stunden kräftig durchgerührt und dieses dann öfters wiederholt. Gerard ließ sich die Anwendung gemischter alkoholhaltiger Flüssigkeiten zur Darstellung von Kautschuklösungen zum Ueberziehen von Geweben patentiren; nach ihm geben Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether nach Zusatz von 5 bis 50 Proc. Alkohol weit concentrirtere Flüssigkeiten, als wenn sie rein angewendet werden; je nach dem Grade der Consistenz wird eine verschiedene Menge des Lösungsmittels angewendet, selbst bis zum 30-fachen Gewicht des Kautschuks. Nach 48-stündiger Einwirkung wird bei verhältnißmäßig geringer Menge des Lösungsmittels die aufgequollene Masse tüchtig durchgearbeitet, auch wohl die Einwirkung durch Wärme unterstützt; bei großen Mengen ist dies nicht nöthig.

Die durch die Einwirkung der Lösungsmittel auf den Kautschuk erhaltene Masse ist meistens nicht sehr gleichartig, sie enthält aufgequollene Stücke, die auf mechanischem Wege zertheilt werden müssen. Payen beschreibt dazu den folgendermaßen eingerichteten Apparat. Fünf parallel neben einander liegende gleich lange

und gleich dicke Cylinder drehen sich jeder in einem Trog von halbkreisförmigem Querschnitte und diese Tröge bilden den oberen Theil eines durch eingeleiteten Dampf heizbaren Kastens. Die durch 24- bis 48-stündige Einwirkung des Lösungsmittels auf den Kautschuk erhaltene aufgequollene Masse gelangt in den ersten Trog, wird hier von der ersten Walze durchgeknetet und auf der entgegengesetzten Seite aus dem Trog hinausgedrückt, hier von einer Abstreichklinge abgestrichen und fällt dann in den zweiten Trog, geht ebenso aus diesem in den dritten u. s. f. aus dem letzten auf eine geneigte Ebene, die sie in einen als Reservoir dienenden Kasten führt. Einfacher ist das Durchkneten mittelst zweier Walzen, die horizontal neben einander liegen und sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehen; unter jeder Walze befindet sich ein Abstreichmesser, das die durchgequetschte Masse abstreicht, die dann in einen Trog fällt und wiederum durchgequetscht wird, bis sie ganz gleichartig ist. Wird Schwefelkohlenstoff zum Aufquellen benutzt, so wird das Ganze mit einem möglichst dicht schließenden Gehäuse umgeben, um die Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs möglichst zu verhindern.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Masse wird mittelst eines Streichapparats auf das Gewebe aufgestrichen, wie Fig. 1003 einen solchen zeigt. Auf einem hölzernen Bocke *aa* sind an beiden Seiten

Fig. 1003.



eiserne Gerüste *bb* befestigt, zwischen welchen eine Walze *c* von 7 Zoll Durchmesser liegt, die mittelst eines Vorgeleges entweder durch die Dampfmaschine der Fabrik oder auch nur mittelst einer Kurbel *d* gedreht wird. Ueber derselben ist eine zweite Walze *e* festliegend, also nicht drehbar angebracht, welche aber durch zwei Hebel, die ihre Drehpunkte in *g* haben, und die daran hängenden Gewichte *h* gegen die untere Walze gedrückt wird. Um diesen Druck je nach der Dicke der aufzutragenden Gummischicht vermindern zu können, sind die anderen Enden der Hebel mit Ketten *i* versehen, die sich auf an der Welle *k* sitzende Rollen aufwinden und mittelst des Handrades *l* angezogen werden können. Das Leinen ist auf eine Walze *m* aufgebäumt, die nebst einer zweiten ähnlichen *n* zwischen eisernen Ständern *o* liegt, und geht von da zwischen den Streichwalzen hindurch. Der Kautschukteig, so weit verdickt, daß er nicht durchschlägt, wird mit Kellen auf das sich langsam fortbewegende Leinen gebracht und beim Durchgang durch die Walzen gleichmäßig ausgestrichen; das Leinen wird zunächst auf *p* aufgewickelt und dann zum Trocknen aufgehängt. Man ersetzt an dem Apparat wohl die untere Walze durch ein festliegendes Brett und die obere durch ein hölzernes mit Eisen beschlagenes Lineal, das in beliebiger Entfernung von der unteren Walze oder dem Brette festgestellt werden kann und dessen nach unten gerichtete Schneide der Oberfläche der Walze genau parallel läuft. Hauptsache bei der Fabrikation ist, daß die Ueberzüge möglichst dünn gegeben und nach jedesmaligem Trocknen so oft, 6 bis 8 und mehr Mal, wiederholt werden, bis die gewünschte Dicke erreicht ist.

Durch Aufeinanderlegen zweier so bestrichener Gewebe, die so weit abgetrocknet sind, daß sie noch etwas kleben, und kräftiges Zusammenwalzen erhält man die doppelten Stoffe; oder nach Hancock bedient man sich dazu des folgenden Apparats. An beiden Enden eines Rahmenwerkes befinden sich zwei Walzen, auf welche je ein Stück des zu verarbeitenden Gewebes aufgebäumt ist; in der Mitte befinden sich zwei Walzen, deren eine verstellbar ist, um ihre Entfernung von einander verändern zu können; über diese beiden Walzen wird das von den Seiten herkommende Gewebe geführt, so daß es zwischen denselben durch nach unten gehen und hier auf eine Trommel gewickelt werden kann. Ueber den beiden mittleren Walzen befindet sich ein Trichter zur Aufnahme des Kautschukteiges, der durch einen genau in den Trichter passenden und beschwerten Deckel unten ausgedrückt wird. Wird die untere Trommel gedreht, so rollt sich das Gewebe beiderseits gleichmäßig ab und schließt beim Passiren des mittleren Walzenpaares die aus dem Trichter kommende Kautschukmasse in einer durch die Entfernung der Walzen von einander bestimmten Stärke ein und rollt sich auf der unteren Trommel auf; das so präparirte Gewebe wird dann an luftigen Orten getrocknet.

Will man das Trocknen durch Wärme beschleunigen, so gelangt das überstrichene Gewebe auf einen langen, flachen, durch eingeleiteten Dampf erwärmten Heizkasten, durch dessen Wärme das Lösungsmittel rasch verdunstet. Um dieses wieder zu gewinnen, aber auch, um die Arbeiter vor der schädlichen Wirkung der Dämpfe zu schützen, ist der Heizkasten mit einem flachen Dache von Blech überdeckt, dessen First in der Längsrichtung des Kastens liegt und dessen vordere und hintere Oeffnungen so weit geschlossen sind, daß nur ein schmaler Schlitz zum Passiren des Gewebes übrig bleibt; durch auffließendes Wasser wird das Dach kalt erhalten, die Dämpfe verdichten sich an seiner inneren Seite, rinnen herab und werden nach außen abgeleitet.

Sollen auf diese Weise Gewebe mit vulcanisirtem Kautschuk überzogen werden, so wird statt des reinen Kautschuks die schwefelhaltige Mischung, entsprechend verflüssigt, angewendet; für feine Stoffe, zu Regenmänteln, nimmt man als Lösungsmittel die leichtflüchtigen Producte des Steinkohlentheers, löst darin die zum Vulcanisiren nothwendige Menge Schwefel und dann den Kautschuk, färbt mit Kienruß schwarz und streicht mit dem oben beschriebenen Apparate, unter Anwendung eines eisernen Lineals statt der oberen fest-

stehenden Walze; bei derartigen Stoffen, die für heiße Länder bestimmt sind, läßt man den Rußzusatz weg, nimmt überhaupt eine möglichst helle Masse. Für ordinäre Stoffe dient Terpentinöl als Lösungsmittel.

Norris in Newyork empfahl die Anwendung des natürlichen Kautschuksaftes, den er auf die Weise conservirt, daß er ihn sofort nach dem Ausfließen mit Aetzammoniaklösung, etwa 4 Loth auf 2½ Pfd. des Saftes, versetzt, die ihn, ohne seine Eigenschaften zu modificiren, vollständig haltbar machen soll, so daß er in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden kann.

Im November 1853 nahm O. Fry ein Patent für Verbesserungen in der Darstellung von Lösungsmitteln für Kautschuk und Gutta-Percha und für die Beseitigung des Geruchs wasserdichter Stoffe. In Betreff des ersten Theils seiner Erfindung führt er an, man habe früher die Lösungsmittel, ehe man sie mit dem Kautschuk oder der Gutta-Percha zusammenbrachte, durch wiederholte Destillation möglichst zu reinigen gesucht; er habe aber gefunden, es sei vortheilhafter, wenn man schon während der Destillation eine gewisse Menge Kautschuk oder Gutta-Percha hinzufüge. Die gewöhnlich angewendeten Lösungsmittel zur Darstellung der Firnisse für wasserdichte Zeuge sind Terpentinöl und Steinkohlentheeröl. Zur Destillation der ungereinigten Oele bringt er diese im Verhältniß von 10 Pfd. mit 6 bis 8 Unzen Kautschuk oder Gutta-Percha in eine Blase. Nach Angabe des Patentträgers soll das Destillat dann sehr zur Lösung von Gutta-Percha und Kautschuk geeignet sein und weit mehr davon aufnehmen, als die Oele für sich; der in der Blase verbleibende Rückstand kann entweder für sich zur Darstellung ordinärer Gegenstände oder zum Dichten grober Stoffe benutzt werden. Nach einem anderen Verfahren soll man die rohen Oele zuerst durch Destillation von den meisten Unreinigkeiten befreien und sie dann nochmals über Kautschuk oder Gutta-Percha rectificiren. Diese Methode giebt nach Angabe des Patentträgers die besten Resultate. Das größere Lösungsvermögen der so behandelten Oele beruht offenbar auf einer Beimischung der Zersetzungsproducte der Gutta-Percha und des Kautschuks, von denen bekannt ist, daß sie die Substanzen, aus denen sie dargestellt sind, sehr leicht lösen.

Der zweite Theil des Patents, der die Beseitigung des Geruchs von mit Lösungsmitteln behandelten Gegenständen aus Kautschuk oder Gutta-Percha bezweckt, besteht darin, daß man die Gewebe oder Stoffe entweder vor oder nach der weiteren Verarbeitung in geschlossenen Räumen der Einwirkung des Wasserdampfs aussetzt; nach Angabe des Patentträgers ist es ausreichend, wenn der Dampf nur eine Spannung von einer Atmosphäre hat; die Zeitdauer der Behandlung muß sich damit aber nach der Quantität des in den Stoffen vorhandenen Lösungsmittels richten.

Für viele Verwendungen in der Technik werden die auf obigem Wege dargestellten wasserdichten Gewebe zu kostspielig, die Mischung zum Ueberstreichen wird daher mehr oder weniger mit billigen Stoffen versetzt und der Kautschukzusatz nur gemacht, damit der Ueberzug nicht spröde und brüchig wird.

Goodyear setzte Steinkohlentheer zu; er kochte denselben, bis er die Consistenz von Burgunderharz hat, versetzte ihn dann mit Kautschuk und schließlich mit Schwefel, und vulcanisirte das fertige Präparat wie bei reinem Kautschuk; die Menge des Schwefels muß in diesem Falle aber etwas größer sein. — Chevallier empfahl folgende Masse, eigentlich mehr ein mit Kautschuk versetzter Leinölfirniß, als eine Kautschukmasse: ¼ Pfd. zerschnittenen Kautschuk läßt man in ½ Pfd. Terpentinöl aufquellen, versetzt mit 2 Pfd. gut gekochtem Leinöl und läßt 2 Stunden lang bei gelindem Feuer sieden, fügt, wenn Alles vollständig gelöst ist, noch 6 Pfd. gekochtes Leinöl und 1 Pfd. Bleiglätte zu und kocht, bis Alles eine gleichartige Masse bildet. — Kloet stellt einen derartigen Stoff, der als Surrogat für Leder dienen soll, her, dessen Ueberzug hauptsächlich aus Kautschuk und Leinöl besteht, das folgendermaßen präparirt wird: 20 Pfd. Leinöl werden unter Zusatz von 2 Pfd. Brod erhitzt, bis das Oel kocht und das Brod an die Oberfläche kommt; dieses wird dann entfernt, etwas Terpentinöl zugesetzt und angezündet; man läßt etwa 10 Minuten brennen, löscht dann die Flamme aus und läßt erkalten; eine Probe muß sich dann in Fäden ziehen lassen; es wird unter einer Schicht Wasser, um das Austrocknen zu verhindern, zum Gebrauch aufgehoben. Der Kautschuk wird fein zerschnitten, durch Auskochen mit Wasser vollständig gereinigt, mit dem 16fachen Gewichte Terpentinöl übergossen, 5 Tage lang stehen gelassen und dann durch Erhitzen in Lösung gebracht. Das zu überziehende Gewebe wird in einen Rahmen gespannt, zuerst mit der Kautschuklösung unter Zusatz von etwas trocknendem Oel überstrichen, nach dem Trocknen mit dem präparirten Leinöl, dann mit einer Mischung dieses Leinöls mit etwas pulverisirtem Bleizucker, darauf mit einer Mischung aus gleichen Theilen der Kautschuklösung und des präparirten Leinöls, der etwas Bleizucker, etwas trocknendes Oel und zur Färbung Ruß zugesetzt ist, in genügender Dicke. Nach dem Trocknen wird der Ueberzug mit Bimstein abgerieben, mit schwarzem Firniß überstrichen und dann abermals mit Bimstein abgerieben, um ihm das matte Ansehen des Leders zu geben.

Gagin fertigt Stoffe zu Decken für Pack- und Eisenbahnwagen, zum Ueberdecken von Zelten, Häusern ꝛc.; das dazu angewendete Gewebe wird aus langfaserigem gehechelten Flachs angefertigt und zuerst beiderseits mit einer heißbereiteten Lösung von Kautschuk in Leinöl überstrichen, der Ueberschuß mit einer Klinge abgestrichen und das Gewebe bei 50° 12 Stunden lang zum Trocknen aufgehängt; dann erhält es beiderseits einen Ueberzug von mit Ruß oder Umbra versetztem Leinölfirniß, wobei man nach jedem Ueberzuge bei 45° vollständig trocknen läßt. Um den Stoff noch haltbarer zu machen, wird der letzte Ueberzug mit Bimstein abgerieben, mit einer Mischung von Kautschuk, Colophonium und Leinöl rasch überstrichen und sofort mit feinem Sand überstreut, der durch eine Walze von 200 Pfd. Gewicht, die man mehrmals darüber hin und her gehen läßt, befestigt wird; der überschüssige Sand wird abgeschüttelt und nach 48-stündigem Trocknen bei 60 bis 70° zum besseren Anhaften der Sandschicht ein Anstrich mit Leinölfirniß und Bleiweiß gegeben.

Derartige durch Ueberstreuen mit Sand noch haltbarer gemachte Gewebe empfehlen sich namentlich als Ersatz des Zinkblechs zum Bedecken der Eisenbahnwagen, da sie 35 Proc. billiger und weit haltbarer sind; ohne Sand sind sie ausgezeichnet als Wagen- und Zeltdecken verwendbar.

Elastische Gewebe werden mit Kautschukfäden und Blättern, aus reinem und vulcanisirtem Kautschuk dargestellt.

Die Fäden aus reinem Kautschuk erfordern eine vorbereitende Behandlung. Schon oben ist angegeben, daß der Kautschuk, wenn er im ausgedehnten Zustande der Kälte ausgesetzt wird, seine Elasticität verliert, die ihm gegebene Länge beibehält, aber durch Wärme seine Elasticität wieder erlangt, sich wieder auf seine normale Länge zusammenzieht. Die Fäden werden in warmem Wasser eingeweicht, stark ausgedehnt auf Rollen gewickelt und längere Zeit der Kälte ausgesetzt, bis sie vollkommen unelastisch geworden sind, und dann zum Verspinnen auf Spulen gewickelt; bricht oder reißt hierbei ein Faden, so werden die Enden schräg geschnitten und durch Aneinanderdrücken wieder vereinigt. Beim Weben wird entweder jeder einzelne Faden mit einer Art Netz von 6 bis 7 Fäden umgeben, oder während des Webens nur von dem Gewebe bedeckt; die Fäden bleiben dabei vollständig starr, erst wenn das Gewebe fertig ist, läßt man es eine auf 60 bis 70° erwärmte Walze passiren, wodurch die Fäden ihre Elasticität wieder erhalten, sie ziehen sich wieder auf ihre normale Länge zusammen oder so weit das Gewebe es gestattet, das dabei mit zusammengezogen wird. Die Fäden können in dem gestreckten Zustande lange aufbewahrt werden, ohne ihre Elasticität ganz einzubüßen; Heeren hat Fäden, die er 1851 aus Hancock's Fabrik in London mitgebracht hat, nach 8 Jahren bei Einwirkung von Wärme sich auf 1/7 ihrer Länge zusammenziehen sehen. Fäden aus vulcanisirtem Kautschuk müssen, da sie diese Eigenschaft nicht zeigen, beim Verweben durch Gewichte ausgedehnt werden, nach deren Abnehmen sie sogleich ihre normale Länge wieder annehmen. Statt die Fäden einzuweben, verfährt man in neuerer Zeit auch, aber weniger gut, in der Art, daß man zwischen zwei Lagen eines mit Kautschuklösung überstrichenen Gewebes eine Lage gestreckter Fäden legt, das Ganze zusammenpreßt und die Fäden durch Einwirkung höherer Temperatur wieder elastisch macht.

Elastische Gewebe mit Kautschukblättern werden angefertigt, indem man das ausgedehnte Blatt von reinem Kautschuk so, wie es ist, von vulcanisirtem nach dem Verfahren von Johnson (s. oben) vorbereitet, also oberflächlich entschwefelt und rauh gemacht zwischen zwei mit Kautschuklösung überstrichene und etwas abgetrocknete Gewebe legt und zusammenpreßt.

Kautschuk-Firnisse und -Lösungen. Kautschuk dient für sich, wie gemengt mit anderen Stoffen, zur Darstellung von Firnissen, besonders wegen seiner Indifferenz gegen chemische Einflüsse und seiner Undurchdringlichkeit für Feuchtigkeit, sowie, weil er nicht spröde wird, das Sprödewerden derartiger Ueberzüge also verhindert.

Einen allerdings etwas langsam trocknenden Firniß erhält man, wenn man 1 Pfd. weichen zerschnittenen Kautschuk mit 1/2 Pfd. Aether stehen läßt, bis er ordentlich aufgequollen ist, durch Erwärmen in warmem Wasser verflüssigt, mit 1 Pfd. hellem warmen Leinöl und nach einiger Zeit mit 1 Pfd. ebenfalls erwärmtem Terpentinöl versetzt und warm filtrirt. — Miller empfiehlt zur Darstellung eines namentlich für Vergoldungen anwendbaren Firnisses 1 Loth fein zerschnittenen Kautschuk in 1/4 Pfd. rectificirtem Steinöl unter Erwärmen im Wasserbade zu lösen und mit 2 Loth öligem Copalfirniß zu versetzen. — Zum Lackiren von Saffian empfiehlt Champagnet 4 Loth fein zerschnittenen Kautschuk mit 1 Pfd. Terpentinöl 2 Tage lang stehen zu lassen, dann kräftig durchzurühren und nach Zusatz von 1 Pfd. Terpentinöl die Lösung durch Erwärmen im Wasserbade zu beendigen; 1 1/2 Pfd. dieser Lösung werden mit 2 Pfd. hellem Copalfirniß und 1 1/2 Pfd. gut gekochtem Leinöl versetzt und einige Zeit gelinde erwärmt, bis die Mischung ordentlich gleichartig ist. — Ein biegsamer Firniß wird erhalten, wenn man 1 Pfd. Colophonium schmilzt, nach und nach 1/2 Pfd. zerschnittenen Kautschuk zusetzt, bis zum Erkalten rührt und nach Zusatz von 1 Pfd. heißem Leinöl durch Erwärmen löst; oder 1 Pfd. Dammarharz und 1/2 Pfd. fein zerschnittener Kautschuk werden in 1 Pfd. Terpentinöl auf dem Wasserbade gelöst und mit 1 Pfd. Leinölfirniß versetzt. — Zum Conserviren von Holz empfiehlt Parkes eine Lösung von 1 Pfd. Kautschuk in 4 Pfd. Schwefelkohlenstoff, oder in einer Mischung aus 1/4 Pfd. Schwefelkohlenstoff und 3 Pfd. Terpentinöl.

Hancock's Patent vom Januar 1846 beansprucht die Darstellung von Firnissen, welche sich zum Dichtmachen von Geweben und Leder eignen; dieselben Firnisse mit oder ohne Zusatz von Farben sollen dazu dienen, um der Oberfläche von aus Gutta-Percha gefertigten Gegenständen einen Glanz zu ertheilen und den unangenehmen Geruch des Schwefels oder seiner Verbindungen, welche zum Vulcanisiren angewendet sind, zu verdecken. Zur Darstellung dieser Firnisse vermischt er Gutta-Percha und Kautschuk oder Gutta-Percha und Jintawan in beliebigen Verhältnissen, fügt Schwefel, Operment oder eine andere zum Vulcanisiren sich eignende Schwefelverbindung und 8 bis 10 Gewichtstheile Wachs oder sonstige fettige Substanz hinzu, löst das Ganze in rectificirtem Terpentinöl und verdampft die Lösung so weit, bis sie die erforderliche Consistenz angenommen hat. Diese Firnisse lassen sich, mit verschiedenen Farben vermischt, sehr vortheilhaft zum Bemalen und Drucken von Geweben, Leder und anderen Stoffen verwenden; namentlich eignen sie sich aber, um seidene und baumwollene Gewebe wasserdicht zu machen.

Alle so erhaltenen Firnisse sind weder sehr dünnflüssig, noch farblos, selbst die dünneren sind trübe und hinterlassen beim Eintrocknen keinen hellen ungefärbten Ueberzug. Bolley ist der Ansicht, daß klare Lösungen nur erhalten werden können, wenn man auf die vollständige Auflösung des Kautschuks verzichtet, indem die braunen Flocken, die auch bei Anwendung großer Mengen des Lösungsmittels hinterbleiben, sich wohl ver-

theilen lassen, aber nicht lösen, den Ueberzug also nach dem Verdunsten trüben; er empfiehlt daher, den Kautschuk in Schwefelkohlenstoff aufquellen zu lassen, mit Benzol zu versetzen, die Lösung durch ein Tuch zu gießen, aus der klaren durchgelaufenen Flüssigkeit den Schwefelkohlenstoff durch Destillation zu entfernen und den Rückstand mit Benzol bis zur beliebigen Consistenz zu verdünnen. Der Firniß ist durchsichtig, aber schwach weingelb gefärbt; bei Anwendung von farblosem Benzol, ohne Schwefelkohlenstoff, bei öfterem Umschütteln und nachherigem Durchgießen durch ein Tuch erhält man einen farblosen Firniß, aber in geringerer Menge. Der nach der einen oder anderen Methode dargestellte Firniß läßt sich mit fetten und flüchtigen Oelen versetzen und trocknet rasch ein, der Ueberzug, den er hinterläßt, ist glanzlos, wenn kein Harzfirniß zugesetzt war, nicht spröde und sehr dünn herzustellen. Bolley empfiehlt ihn zum Ueberziehen von Stahlstichen und Landkarten, zum Fixiren von Kreide- und Bleifederzeichnungen, zum Ueberziehen von ungeleimtem Papier, um darauf schreiben zu können.

Dullo warnt bei Befolgung der von Bolley empfohlenen Methode vor der Anwendung einer zu großen Menge von Schwefelkohlenstoff, da dieser immer etwas Schwefel aufgelöst enthält, von dem der Kautschuk auch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas aufnimmt; er empfiehlt 1 Th. Kautschuk mit 6 Th. Schwefelkohlenstoff und 1 Th. Benzol bei gewöhnlicher Temperatur eine Nacht hindurch stehen zu lassen und die aufgequollene Masse tüchtig durchzuarbeiten, bis sie homogen ist; sie giebt mit Benzol vermischt einen sehr guten Firniß, mit schmelzendem Harz sehr gute Klebmittel; Leinölfirniß damit versetzt, wird sehr verbessert. Das Benzol muß aber vor seiner Anwendung geprüft werden, da unter diesem Namen sehr verschiedene Producte im Handel vorkommen; 10 Th. müssen bei einige Stunden langem Stehen in gelinder Wärme 1 Th. Kautschuk lösen und die Lösung muß mäßig schnell trocknen.

Nach vielen erfolglosen Versuchen, das Petroleum als Lösungsmittel für Kautschuk anzuwenden, ist neuerdings Ch. Humfrey bei Anwendung absolut wasserfreier Materialien zu guten Resultaten gelangt; rectificirtes, schon möglichst wasserfreies Petroleum von 0,725 spec. Gew. wird mit $^1/_{10}$ Vol. englischer Schwefelsäure von wenigstens 1,840 spec. Gew. in einem gut verschließbaren, mit einem Rührer versehenen Gefäße vermischt und nach kräftigem Durchrühren stehen gelassen. Nachdem beide Flüssigkeiten sich getrennt haben, wird die Schwefelsäure entfernt, eine neue Portion zugesetzt und ebenso verfahren; nach dem Absetzen der Schwefelsäure wird das Petroleum in ein anderes, ebenfalls mit Rührer versehenes Gefäß gebracht, mit 1 bis $1^1/_2$ Kilo Bleiglätte und $^1/_2$ Kilo pulverisirtem Braunstein tüchtig durchgemischt und nach dem Absetzen zum Lösen des Kautschuks gebraucht. Ebenso, nur etwas langsamer, wirkt geschmolzenes Chlorcalcium; 500 Liter Petroleum werden mit 12 bis 13 Kilo fein pulverisirtem, frisch geschmolzenem Chlorcalcium durchgemischt und nach dem Absetzen und Abgießen in ein anderes Gefäß mit frischem Chlorcalcium ebenso behandelt, worauf es ebenfalls gut verwendbar ist. Der Kautschuk wird fein zerschnitten, vollständig ausgetrocknet und unter öfterem Umrühren in einem verschlossenen Gefäße mit dem präparirten Petroleum stehen gelassen; man kann die Lösung beliebig stark machen, darf sie aber nicht der Einwirkung feuchter Luft aussetzen.

Verarbeitung der Abfälle. Da der vulcanisirte Kautschuk wie die vulcanisirte Gutta-Percha an frischen Schnittflächen nicht aneinanderhaften, auch nur die reinen Stoffe durch Zusammenkneten vereinigt werden können, hat die Aufarbeitung der Abfälle ihre sehr großen Schwierigkeiten, ja ist oft absolut unmöglich. Verschiedene Vorschläge sind gemacht, die mehr oder weniger gut den Zweck erreichen lassen.

Goodyear zermahlt die Abfälle des vulcanisirten Kautschuks in einem Holländer, mischt sie mit ebenfalls zerkleinertem reinen Kautschuk und läßt sie zwischen erwärmten Walzen durchgehen, bis eine vollständige Mischung erreicht ist, setzt dann eine dem darin enthaltenen reinen Kautschuk entsprechende Menge Schwefel zu und verfährt überhaupt wie bei der Darstellung des vulcanisirten Kautschuks. — Bacon zertheilt die Abfälle von vulcanisirtem oder gehärtetem Kautschuk oder Gutta-Percha und übergießt 100 Kilo davon mit 10 Kilo Schwefelkohlenstoff und 250 Grm. Alkohol und läßt das Ganze in verschlossenen Gefäßen 2 Stunden lang stehen, worauf die Masse so weit erweicht ist, daß sie zerrieben und zur Herstellung neuer Gegenstände verarbeitet werden kann; den Grad der Erweichung kann man durch die Menge der Schwefelkohlenstoffmischung und die Dauer ihrer Einwirkung reguliren. — Parkes läßt 8 bis 10 Pfd. der zerkleinerten Abfälle in einer concentrirten Lösung von 20 Pfd. Chlorcalcium kochen, bis die Gutta-Percha oder der Kautschuk weich geworden ist und zwei Stücke sich leicht durch Kneten vereinen lassen. Die aus der Flüssigkeit genommenen Stücke werden zuerst in einer heißen alkalischen Lauge, dann in heißem Wasser gewaschen und können darauf nach Angabe des Patentträgers von Neuem verarbeitet werden. Es ist schwer zu begreifen, welchen Einfluß eine Chlorcalciumlösung auf die Umwandlung haben könne. Newton entschwefelt die Abfälle von Kautschuk (also wahrscheinlich auch von Gutta-Percha), indem er sie je nach dem Grade der Vulcanisation 2 bis 14 Tage lang in Camphin einweicht; war beim Vulcanisiren viel Schwefel, oder waren Bleiverbindungen angewendet, so widersteht er dem Camphin sehr; jedenfalls läßt man die Einwirkung so lange dauern, bis die Abfälle gut durchgeweicht sind, und erhitzt sie dann in einer Blase bei 65 bis 71°, indem man ab und zu etwas Camphin zusetzt, so daß sie immer von Flüssigkeit bedeckt sind; zweckmäßig werden hierbei 15 bis 25 Pfd. Aether und 5 Proc. Alkohol zugesetzt und dann das Erhitzen fortgesetzt, bis die Abfälle den natürlichen Zustand wieder erhalten haben, wozu 1 bis 2 Stunden erforderlich sind; darauf wird das Ganze bei gelinder Wärme eingetrocknet. Der Alkoholzusatz verhindert das Klebrigbleiben des Rückstandes und kann fortbleiben, wo dieses nicht genirt; die Anwendung der Blase bezweckt die Wiedergewinnung des verdampfenden Lösungsmittels. —

Später empfahl Dodge, die Abfälle möglichst zu zerkleinern und in einem Cylinder, der von einem anderen umgeben ist und durch in den Zwischenraum zwischen beiden eingeleiteten Dampf erhitzt werden kann, so lange einer Temperatur von 150° auszusetzen, bis sie plastisch geworden sind, sie dann mit frischer Masse zu vermischen, oder auf 10 Pfd. Abfälle 3 Unzen Palmöl, 5 Unzen Schwefel und 3 Pfd. Bleiweiß, Zinkweiß, Magnesia oder Thon zuzusetzen und gut durchzukneten.

Gehärteter, hornisirter Kautschuk und Gutta-Percha, Ebonit. Schon oben ist angegeben, daß vulcanisirter Kautschuk, wenn er zu viel Schwefel enthält und zu lange einer höheren Temperatur, als zum Vulcanisiren nöthig, ausgesetzt wird, hart und hornartig wird; Hancock machte schon diese Beobachtung und erwähnt sie in seiner ersten Patentbeschreibung. Goodyear setzte die Versuche fort und ließ sich etwa 10 Jahre später ein Verfahren patentiren, aus Kautschuk und Gutta-Percha mit Zusatz anderer Stoffe Gegenstände herzustellen, die bisher nur aus Holz, Metall, Leder ꝛc. bereitet waren, die leichter und besonders wohlfeiler sein sollten als die, welche sie ersetzen sollten.

Die Verarbeitung und Darstellung dieses Präparats ist fast genau dieselbe, wie bei dem vulcanisirten Kautschuk, nur mit dem Unterschiede, daß bei diesem das Brennen der Gegenstände den Beschluß der Fabrikation macht, während es bei dem gehärteten der Bearbeitung vorausgeht. Die Menge des Schwefels oder der denselben ersetzenden Schwefelverbindung beträgt bis zur Hälfte vom Gewicht des Kautschuks, die Menge der außerdem noch zugesetzten Stoffe, als Kreide, Zinkweiß, Bleiweiß ꝛc. ist sehr verschieden nach der beabsichtigten Consistenz. Goodyear wendet ein eigenthümliches Präparat an, das er doppeltgeschwefeltes Zink nennt; zu seiner Darstellung wird eine Lösung eines Zinksalzes, schwefelsaures oder essigsaures, mit einer Lösung von Schwefelleber entweder direct, oder nachdem man in diese schweflige Säure bis zur Entfärbung eingeleitet hat, wodurch sie im Wesentlichen zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Salz wird, gefällt, der dadurch erhaltene Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen verwendet.

Das Mischen der Bestandtheile geschieht in Knetmaschinen oder mit Walzen; die Masse hat die Consistenz von Glaserkitt und kann direct in Formen gepreßt oder in Tafeln gewalzt werden, die nach dem Brennen weiter verarbeitet werden. Das Brennen dauert 3 bis 5 Stunden bei 120 bis 150°, doch weichen auch hier die Angaben sehr ab; nach einigen wird in Zeit von einer halben Stunde auf 110° erhitzt, dabei 2 Stunden erhalten, dann rasch auf 150° erhitzt und dabei 4 Stunden hindurch erhalten. Die Masse zieht sich beim Brennen zusammen, die Gegenstände lassen sich daher leicht aus der Form nehmen; sollen vor dem Brennen fertig geformte Gegenstände ohne Form gebrannt werden, so stellt man sie wohl in mit Sand gefüllte Kästen, polirte Gegenstände werden vorher mit Magnesia bestäubt.

Cowper brennt, um ganz fehlerfreie Gegenstände darzustellen, nicht auf einmal fertig; er erhitzt erst etwa eine Stunde lang auf 143 bis 148°, nimmt den Gegenstand aus der Form, bessert etwaige Fehlstellen aus, brennt wieder eine Stunde, bessert wieder aus und so fort, bis keine Fehler mehr erscheinen, und brennt dann erst fertig. Die gebrannte Masse läßt sich wie Holz oder Horn mit Säge, Meißel, Hobel ꝛc. bearbeiten und gut poliren; die Masse ist durch und durch schwarz, bei Anwendung des von Goodyear empfohlenen Zinkpräparats aber heller; durch Zusatz von Farbstoffen läßt sich der Masse jede beliebige Farbe ertheilen.

Für besondere Zwecke werden noch andere Stoffe zugesetzt, zur Erhöhung der Härte oder Elasticität, zur Vermehrung der Masse ꝛc.; so giebt die Masse mit Schellack versetzt, 200 bis 500 Grm. auf 500 Grm. Kautschuk, ein ausgezeichnetes Material zur Anfertigung von Spindeln, Schützen für Webstühle ꝛc., mit 75 Proc. Graphit versetzt soll es sich zu Zapfenlagern eignen.

Ebermayer hat Kämme aus gehärtetem Kautschuk aus verschiedenen Fabriken untersucht, die eine sehr verschiedene Festigkeit und Elasticität besaßen; er fand, daß die Elasticität durch den Schwefelgehalt bedingt sei; so ließ sich eine Masse von 11,95 Proc. Schwefel leicht biegen, aber nicht brechen, während eine Masse von 21,46 Proc. sich nur schwer brechen ließ und eine von 28,25 Proc. äußerst spröde und hart war.

Gutta-Percha verhält sich vollkommen wie Kautschuk, die Producte zeigen keine Verschiedenheiten; wegen des höheren Preises wird sie aber seltener verwendet.

Kautschuk- und Gutta-Percha-Compositionen. Man hat sich, wie schon angegeben, vielfach bemüht, die vielen ausgezeichneten Eigenschaften beider Stoffe durch Zusätze der verschiedensten Art noch zu erhöhen, für manche bestimmte Zwecke besonders geeignete Präparate darzustellen; im Laufe der Darstellung sind bereits mehrere derartige Compositionen angeführt, es mögen noch einige von Wichtigkeit folgen.

Unter dem Namen Kamptulikon kommt seit einer Reihe von Jahren aus England ein kautschukhaltiger Stoff, der, von Taylor, Harry u. Co. in London in großem Maßstabe dargestellt, jetzt eine sehr ausgedehnte Anwendung findet; er besteht aus Kautschuk, Gutta-Percha und gemahlenem Kork, die zusammengeknetet und durch starkes Pressen gedichtet werden. Der Kork, Abfall von der Fabrikation der Korkpfropfen, wird nach völligem Reinigen von mechanischem Schmutz in schmale Streifen zerschnitten und dann zu Pulver zermahlen, dann wie der Schwefel bei der Darstellung des vulcanisirten Kautschuks mit dem rohen Kautschuk zusammengeknetet, wobei man die Masse zuletzt bei sehr eng gestellten Walzen durchgehen läßt, um sie recht kräftig zusammenzupressen; die Herstellung des Stoffes bis zum schließlichen Ueberstreichen mit Oelfarbe dauert etwa 10 Stunden, das Trocknen aber sehr lange. Das Kamptulikon findet Anwendung zum Belegen der Fußböden in Räumen, wo Geräusch vermieden werden soll, in Sitzungs- und Clublocalen, Kirchen ꝛc., in Irrenhäusern zum Belegen der Wände und Fußböden in den Zellen für Tobsüchtige, um diese vor Körperverletzungen zu schützen, in Pferdeställen zum Bekleiden

der Wände in den Ständen für schlagende Pferde, zum Ueberziehen der Messerputzer an Stelle des Leders, das vier Mal so theuer ist. Bei den verschiedenen Verwendungen hat es sich bei mehr als vierzehnjährigem Gebrauch bewährt. — Wiese in Paris nahm später ein Patent auf die Darstellung eines ähnlichen Stoffes, der dem Kamptulikon noch vorzuziehen sei; alte weiche Kautschukabfälle und Stoffe geringer Qualität werden verflüssigt und mit möglichst viel Faserstoff durch Zusammenkneten vereinigt und dann trocknen gelassen; der Faserstoff muß möglichst billig und gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig sein, die einzelnen Fasern müssen eine Länge von $1/2$ bis 1 Zoll haben.

Einen Ersatz für Knochen und Elfenbein stellt Hurtzig nach einem ihm patentirten Verfahren her, indem er Kautschuk oder Gutta-Percha zerschnitten in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Terpentinöl in dicht verschlossenen Gefäßen auflöst und durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr Chlorgas einleitet, bis die Masse gleichmäßig hellgelb ist; sie wird dann unter Umrühren mit Alkohol versetzt und dadurch eine feste Masse, durch Chlor veränderter Kautschuk oder Gutta-Percha, ausgeschieden, die unter beständigem Rühren und Ausziehen unter Alkohol vollständig ausgewaschen wird. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn die ausgewalzten Blätter von Kautschuk oder Gutta-Percha in Wasser gelegt werden und in dieses Chlorgas eingeleitet wird; die Entfärbung geht aber langsamer vor sich. Die entfärbte Masse läßt man in etwas Chloroform wieder aufquellen und setzt, je nachdem man ein helleres oder dunkleres, leichteres oder schwereres Präparat darstellen will, mehr oder weniger Kalk, Austernschalen, Marmor, metallische Oxyde, Schwerspath, Thon, schwefelsaures Bleioxyd hinzu, knetet gehörig durch und preßt in Blöcke oder Tafeln, oder direct in die Formen für Knöpfe, Messer- und Stockgriffe, Billardkugeln, Claviertasten ꝛc.; für schwarze oder farbige Stoffe verwendet man weniger reines Material und färbt sie durch Zusatz der entsprechenden Farbstoffe. Nach dem Trocknen läßt die Masse sich wie Elfenbein, Knochen oder Horn verwenden und leicht sägen, schneiden, drehen und poliren.

Kautschukcompositionen zum Schärfen und Poliren von Messern stellt Deblanque nach folgenden Vorschriften her:

1) 280 Th. Kautschuk, 1120 Th. Schmirgel, $6^1/_3$ Th. Lampenschwarz.

2) 280 Th. Kautschuk, 512 Th. Graphit, $6^1/_3$ Th. Lampenschwarz.

3) 280 Th. Kautschuk, 488 Th. Graphit, $6^1/_3$ Th. Lampenschwarz.

4) 280 Th. Kautschuk, 1120 Th. Zinkweiß, 56 Th. gelber Ocher.

5) 280 Th. Kautschuk, 84 Th. Schwefel, 1120 Th. Schmirgel.

Als Ersatz für Fischbein, für elastische Stoffe ohne Beeinträchtigung der Kraft und Widerstandsfähigkeit, empfiehlt Goodyear, auf 1 Th. Kautschuk $1/5$ Th. Schellack, $1/5$ Th. Magnesia, $1/4$ Th. Schwefel und $1^1/_4$ Th. Goldschwefel; für harte, nicht elastische Gegenstände, zu Stock- und Schirmgriffen, Flintenkolben ꝛc.: 1 Th. Kautschuk, $1/4$ Th. Schwefel, $1/2$ Th. Magnesia, $1/2$ Th. Steinkohlentheerpech, $1/2$ Th. Goldschwefel.

Eine Composition von Kautschuk und Gutta-Percha, durch anhaltendes warmes Zusammenwalzen beider bis zur vollständigen Mischung dargestellt, hält in ihren Eigenschaften die Mitte zwischen denen beider Bestandtheile, sie besitzt einige Elasticität und wird in der Wärme weich und läßt sich in diesem Zustande leicht in jede Form bringen, die sie nach dem Erkalten behält; sie findet in der Galvanoplastik zum Abformen Anwendung.

Gutta-Percha-Compositionen. Außer der Verbindung der Gutta-Percha mit dem Schwefel, welche durch Erhitzen vulcanisirt wird, hat man eine große Anzahl von Compositionen vorgeschlagen und ihre Erfindung durch Patente gesichert, um durch verschiedene Beimischungen die Gutta-Percha weicher oder härter, mehr oder weniger elastisch oder zähe, oder für diesen oder jenen Zweck geeignet zu machen. Alle diese Patentbeschreibungen hier aufzunehmen oder in die Details derselben einzugehen, würde zu weit führen; wir werden uns daher darauf beschränken, nur die wichtigsten derselben kurz anzuführen.

Hancock's Patent vom Januar 1846 beansprucht das Recht, eine elastische, wasserdichte Substanz für Fabrikzwecke anzufertigen, und zwar durch Vermischung von Gutta-Percha mit Jintawan (ein ähnliches, damals von Ostindien importirtes Material) und Kautschuk, oder mit einem von beiden, wobei die Verhältnisse der Mischung sich nach dem Zweck, der Weichheit, Härte, Biegsamkeit, Ausdehnbarkeit der anzufertigenden Substanz zu richten hätten. Er führt an, man solle z. B. für Bänder und Riemen eine gute Composition erhalten, wenn man 50 Th. Gutta-Percha, 24 Th. Jintawan, 20 Th. Kautschuk und 6 Th. Operment zusammen in der Knetmaschine vermische; die Vereinigung der Substanzen soll sehr befördert werden, wenn man sie während der Verarbeitung ab und zu mit Terpentinöl befeuchtet. Die fertige Masse wird dann einer Temperatur von 150 bis 170° ausgesetzt, wobei man die Wärme um so länger einwirken lassen muß, je niedriger sie ist; bei 150° sind ungefähr 60 Minuten erforderlich, während bei 170° die Veränderung schon in 25 Minuten beendet ist. Die Temperatur kann entweder durch Hochdruckdampf, durch unter hohem Druck siedendes Wasser oder durch heiße Luft regulirt werden.

In demselben Patent beschreibt er seine Methode, um die Weichheit und Biegsamkeit der Gutta-Percha sowohl, wie ihrer Composition mit Kautschuk und Gutta-Percha, nachdem sie schon geschwefelt sind, bedeutend zu erhöhen. Zu diesem Zwecke setzt er den Gegenstand in Form von Blöcken, Blättern, Fäden der Einwirkung der schwefligen Säure aus, indem er die schweflige Säure entweder als Gas oder in wäßriger Lösung damit in Berührung bringt, oder er überzieht die Substanz mit einem Brei von concentrirter Schwefelsäure und Beinschwarz und erwärmt sie damit stark.

Ein anderes Verfahren, womit derselbe Zweck erreicht werden soll, und welches ebenfalls patentirt ist,

besteht darin, daß er die Gutta-Percha oder ihre Compositionen, sowohl im reinen wie im geschwefelten Zustande, mit 10 Proc. Wachs oder Talg vermischt.

Im October 1847 wurde von Th. Forster ein Patent genommen, um Gutta-Percha mit Beinschwarz, Schwefelmilch, gemahlenem Fischbein, ätherischen Oelen, Moschus, Tonkabohnen, Veilchenwurzel oder Benzoe zu combiniren und diese Substanz entweder für sich oder mit Kautschuk gemischt auf Kleidungsstoffe, Leder u. dgl. zu übertragen und sie zu sonstigen Gegenständen zu verarbeiten. Zu diesem Zwecke wird die Gutta-Percha zuerst gereinigt und dann mit einem oder mehreren der genannten Stoffe im Verhältniß von 4 Th. Gutta-Percha auf 1 Th. Beinschwarz, oder 4 Th. Gutta-Percha, 2 Th. Kautschuk, 2 Th. Beinschwarz in einem Mischapparat verarbeitet. Das Beinschwarz muß von bester Qualität sein und vorher durch ein feines Sieb geworfen werden. Nachdem diese Substanzen innig gemischt sind, wird eine Quantität eines Lösungsmittels, von denen dem Steinkohlentheeröl der Vorzug gegeben wird, in solchen Verhältnissen hinzugefügt, als der zu überziehende Gegenstand es verlangt. Gleiche Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels geben ein gutes Resultat für die meisten Zwecke. Die Gutta-Percha wird mit dem Lösungsmittel in einem äußerlich durch Dampf erwärmten Gefäße gut vermischt und dann, sobald die Masse in einen geeigneten Zustand gekommen ist, um sich auf das Gewebe u. dgl. ausbreiten zu lassen, mit Veilchenwurzeln und anderen Parfüms in solchen Verhältnissen vermischt, als erforderlich ist, um den Gegenständen den beabsichtigten Geruch zu ertheilen; wenn Kautschuk einen Bestandtheil des Gemenges ausmacht, so ist es nach des Patentträgers Erfahrungen am vortheilhaftesten, sich auf die Anwendung von Veilchenwurzel, Tonkabohnen, Moschus und Benzoe zu beschränken, da die ätherischen Oele mit der Zeit eine nachtheilige Wirkung auf den Kautschuk ausüben. Für ordinäre Stoffe, wie z. B. Wagenüberzüge, nimmt er 4 Th. Gutta-Percha, 1 Th. Fischbeinpulver, 1 Th. Schwefelmilch und $^1/_{15}$ Th. Arsenik, vermischt das Ganze und breitet es nachher entweder für sich oder mit Anwendung eines Lösungsmittels über die Stoffe aus.

Bei der Fabrikation solcher Gegenstände, welche der Feuchtigkeit widerstehen müssen, wie Knöpfe, Theebretter u. s. w., sättigt er die Fabrikate zuerst mit einem undurchdringlichen Firniß von gekochtem Leinöl, trocknet sie in einem Ofen und überzieht sie dann mit der zuerst genannten Gutta-Percha-Composition. Zur Darstellung von Tafelwerk für Wagen, Thüren, Kasten gebraucht er Bretter von Tannenholz, als dem billigsten Material, und überzieht sie mit irgend einer seiner Compositionen, in der auf 1 Th. der festen Bestandtheile 2 Th. des Lösungsmittels angewendet werden. Nach dem Trocknen zerschneidet er die Bretter zu der erforderlichen Größe, erwärmt sie, legt zwei davon so, daß die Fasern sich kreuzen, über einander und bringt sie sofort in eine Presse, deren Druck bis zum völligen Erkalten unterhalten wird.

Die Composition, aus der er durch Pressen Fabrikate darstellt, besteht aus 4 Th. Gutta-Percha, 2 Th. Beinschwarz, $^1/_{16}$ Th. weißem Arsenik, oder 4 Th. Gutta-Percha, 2 Th. Fischbeinpulver oder Hornspänen. Zu einer harten Composition von heller Farbe gebraucht er 3 Th. Gutta-Percha, 1 Th. Elfenbein- oder Knochenmehl und $^1/_2$ Th. Pfeifenthon. Ein Zusatz einer großen Quantität Beinschwarz oder Knochenmehl macht die Gutta-Percha hart, aber auf Kosten ihrer Zähigkeit. Die Gegenstände, welche er unmittelbar aus solch einer Composition anfertigt, sind z. B. Wagen- und andere Räder, Verzierungen und Leisten für Möbeln, Theebretter und Bilderrahmen. Die Quantität des anzuwendenden Parfüms richtet sich nach der Reinheit der Rohstoffe. Nach seinen Erfahrungen muß man auf je 5 Pfd. der Composition $^1/_2$ Pfd. Veilchenwurzel oder 2 Unzen Benzoe oder $^1/_2$ Unze der ätherischen Oele nehmen.

Um die Oberfläche von mit Gutta-Percha oder ihren Compositionen überzogenem Gewebe oder Leder zu vollenden, überzieht der Patentträger sie mit durchsichtigen Farben, die durch Vermischung der Farben mit trocknenden Oelen oder Firnissen dargestellt werden. Er verfährt dabei folgendermaßen: Wenn die Stoffe z. B. mit einer Composition von Gutta-Percha und Beinschwarz überzogen sind, so werden sie eine matte schwarze Farbe haben; um diese zu verbessern, nimmt er 10 Pfd. Leinöl und 20 Unzen Berlinerblau, reibt beide zusammen und kocht sie so lange, bis das Ganze Syrupsconsistenz erlangt. Von diesem Firniß wird ein dünner Ueberzug auf das Zeug gebracht, in einigen Stunden wird er trocken sein und dann der Gutta-Percha-Composition eine schöne glänzend blauschwarze Farbe ertheilen. Bei rothen Farben vermischt man die Gutta-Percha gleich anfangs mit Zinnober, dieses erhält dann einen Ueberzug von 1 Pfd. Oelfirniß, der mit 3 Unzen Carminlack angerieben ist. Jede andere Farbe läßt sich auf ähnliche Weise darstellen.

Im Juli 1848 erhielt Lorimer ein Patent für Verbesserungen in der Reinigung der Gutta-Percha und für neue Compositionen. Den ersten Theil dieses Patents haben wir schon oben erwähnt; der zweite Theil desselben besteht in der Verbindung von Gutta-Percha mit gebranntem Thon, gebranntem Feuerstein, Sandstein, Marmor, Porzellan- und Steingutscherben, die sämmtlich vorher feingemahlen sind; außerdem wendet er Kupfer- und Zinkoxyd, Kalkhydrat und oxalsauren Kalk an. Um Sohlen für Stiefel und Schuhe anzufertigen, kommt es namentlich darauf an, so viel von obigen Ingredienzien mit der Gutta-Percha zu verbinden, als diese aufnehmen kann, ohne dadurch ihre Biegsamkeit und ihre Klebkraft zu verlieren; bei solchen Gegenständen aber, die mehr oder weniger dehnbar sein müssen, wie Maschinenriemen, Strippen u. dgl., muß man den Zusatz sehr beschränken. Die so erhaltenen Gutta-Percha-Compositionen lassen sich durch Pressen jede beliebige Form ertheilen oder durch Auswalzen in Platten und Blätter verwandeln.

Im November 1854 nahmen Duvivier und Chaudet in Paris ein Patent für eine Methode zur Behandlung der Gutta-Percha mit Chlor-, Jod-, Bromschwefel oder den entsprechenden Phosphor-, Bor-, Siliciums-, Arsen-Verbindungen, oder mit Zinn- und

Antimonchlorid; für die Praxis ziehen die Patentträger die Anwendung des Chlorschwefels vor, obgleich sie anführen, mit allen übrigen Substanzen gleiche oder ähnliche Resultate erzielen zu können. Das Verfahren, welches sie anwenden, ist nur eine Modification des Parkes'schen Patents zum Vulcanisiren. Die Gutta-Percha wird in einem verschlossenen Gefäße bei 30° in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Flüssigkeit, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird wieder aufgelöst und mit 15 Proc. seines Gewichts mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Chlorschwefel vermischt; bei Anwendung der übrigen Substanzen nimmt man von jedem 15 bis 50 Proc. vom Gewicht der gereinigten Gutta-Percha. Die Patentträger machen folgende Mittheilungen über die Eigenschaften der mit diesen Substanzen behandelten Gutta-Percha.

1) Wenn man nur 2 Proc. Chlorschwefel oder 15 Proc. der sonstigen Verbindungen mit der syrupdicken Gutta-Percha-Lösung vermischt, so erhält man eine Substanz, die kaum von der gewöhnlichen Gutta-Percha zu unterscheiden ist.

2) Wenn man mehr als 2 Proc. Chlorschwefel anwendet, so kann die Composition bei einer Temperatur von 40 bis 50° beliebig ausgedehnt werden und behält die ihr dadurch ertheilte Form beim Erkalten; bei wiederholtem Erwärmen nimmt sie aber ihre frühere Gestalt wieder an.

3) Bei Anwendung von 5 Proc. Chlorschwefel unterscheidet sich die Composition von der vorhergehenden nur dadurch, daß sie durch Wärme weniger erweicht wird und in der Kälte etwas elastisch ist.

4) Durch 10 Proc. Chlorschwefel werden die Eigenschaften der Gutta-Percha gänzlich verändert; sie erweicht dann nicht mehr bei 100°.

5) Beim Vermischen mit 15 Proc. oder mehr Chlorschwefel wird die Gutta-Percha hornig und um so härter, je höher die Quantität des Chlorschwefels steigt.

Aus der Gutta-Percha in Schwefelkohlenstofflösungen kann man Gegenstände bilden, indem man sie gleich nach dem Vermischen in Metallformen gießt und sie darin erstarren läßt. Auf dieselbe Weise stellen die Patentträger Blöcke von elastischer Gutta-Percha dar, welche nachher in entsprechend große Stücke zerschnitten werden, die dann dazu dienen, um Bleistiftstriche auszulöschen. Die Mischungen lassen sich auch dazu anwenden, um verschiedene Gegenstände mit einander zu verbinden; man trägt sie zu dem Zwecke im flüssigen Zustande, ähnlich wie Tischlerleim, auf und preßt die beiden Flächen bis zum Erhärten des Bindemittels zusammen. Wenn man zwei Lederstücke auf diese Weise verbinden will, so sollte die Oberfläche vorher rauh gemacht werden. Oder man kann auch die beiden zu verbindenden Flächen erst mit gewöhnlicher Gutta-Percha überziehen, sie dann mit einer Lösung von 2 bis 10 Th. Chlorschwefel in 100 Th. Schwefelkohlenstoff befeuchten und die Gegenstände so lange zusammenpressen, bis die Vereinigung erfolgt ist.

Auf dieselbe Weise kann man Gegenstände mit vulcanisirter Gutta-Percha überziehen; man taucht sie zu dem Zweck zuerst in eine syrupdicke Lösung von Gutta-Percha in Schwefelkohlenstoff, läßt das Lösungsmittel verdunsten, wäscht sie darauf mit einer Lösung von 2 bis 10 Th. Chlorschwefel in 100 Th. Schwefelkohlenstoff.

Wenn man wünscht, daß die Gutta-Percha die Substanz durchdringe, statt daß sie auf der Oberfläche derselben bleibe, dann läßt man die Gegenstände, wie Gewebe, Leder u. dgl., 24 bis 36 Stunden in der Lösung liegen, erwärmt sie darauf gelinde, läßt sie durch ein Paar Walzen gehen und taucht sie schließlich in eine Lösung von 10 Th. Chlorschwefel in 100 Th. Schwefelkohlenstoff.

Für solche Gegenstände, die durch die bei der Zersetzung des Chlorschwefels frei werdenden Säuredämpfe beschädigt werden können, vermischt man (nach den Patentträgern) die Gutta-Percha-Lösung in solchem Verhältniß mit kohlensaurem Natron, daß dieses die Säure binden kann.

Im Juni 1855 nahm P. A. Godefroy ein Patent, um fein gepulverte Cocosnußschalen mit Gutta-Percha zu vermischen, und er führt an, dadurch folgende Vortheile zu erreichen: 1) Bedeutende Ersparniß an Fabrikationskosten; 2) größere Dauerhaftigkeit des Fabrikats (namentlich wenn die Substanz zur Darstellung von Stiefelsohlen, Ueberschuhen und anderen der Abnutzung ausgesetzten Gegenständen verarbeitet werden soll; 3) größere Elasticität und größere Widerstandsfähigkeit gegen Wärme. Der Patentträger zerkleinert die Cocosnußschalen in passenden Mahlwerken zu Pulver von drei verschiedenen Feinheitsgraden, von denen das feinste mit Gutta-Percha vermischt angewendet wird, um daraus Röhren zu fertigen oder Telegraphendrähte zu überziehen; das zweitfeinste gebraucht er zu Treibriemen, Schuhsohlen, zu verschiedenen Verzierungen u. dgl.; das gröbste Pulver wird mit Gutta-Percha zur Schiffsbekleidung, für Zeltdecken, zum Ueberziehen von Wänden verwendet.

In einem Patent vom 27. November 1855 wird die Vermischung der Gutta-Percha und des Kautschuks mit gebrannten Muschelschalen und anderen billigen Substanzen empfohlen, um aus dieser Composition später Räder, Walzen und andere Theile von Spinnmaschinen anzufertigen.

Im August 1856 nahm Goodyear ein Patent für eine Verbesserung in der Anfertigung einer Composition von Gutta-Percha mit Asphalt oder Pech. Die früher angewendete Methode bestand darin, daß die Substanzen durch Kneten mit einander verbunden wurden. Die Verbesserung besteht nun darin, daß die beiden Substanzen in heißem Wasser erweicht und nahezu flüssig gemacht werden. Zu diesem Zweck wird ein geschlossener Kessel gebraucht, in welchem beide Substanzen mit Wasser vermischt werden und dessen Temperatur so hoch gesteigert wird, daß beide schmelzen und dann durch kräftiges Umrühren innig vermischt werden können. Der Patentträger hält die Schmelzung für unbedingt erforderlich, um eine innige Vereinigung herbeizuführen. Nach dieser Behandlung kann man beliebige Zusätze von Kautschuk u. s. w. machen, oder Schwefel hinzukneten, um die aus der Masse dargestellten Fabrikate zu vulcanisiren.

Bleichen der Gutta-Percha. Zum Gebrauch in der Zahnarzneikunde, zum Ausfüllen hohler Zähne, zur Anfertigung künstlicher Gebisse ꝛc. stellt man nach Maschke eine helle Gutta-Percha folgendermaßen dar: $1/2$ Pfd. zerschnittene Gutta-Percha läßt man in einem verschlossenen Gefäße mit 10 Pfd. Chloroform 2 bis 3 Tage stehen, worauf Alles gelöst ist, setzt dann etwa 2 bis 3 Unzen Wasser zu, schüttelt kräftig um und läßt ruhig stehen; nach 14 Tagen hat sich die Flüssigkeit geklärt, auf der Lösung der Gutta-Percha schwimmen alle Unreinigkeiten in einer scharf begrenzten schleimigen Schicht. Die klare Lösung wird mit einem Heber abgezogen und in eine irdene Schüssel gegossen, die man in eine kupferne Destillirblase stellt; auf die Lösung giebt man eine Schicht Wasser von einigen Linien Höhe, in die Blase selbst so viel, daß der Boden der Schüssel davon berührt wird. Bei anfangs schwachem, später verstärktem Feuer zieht man alles Chloroform ab und hat im Rückstande die gereinigte Gutta-Percha als eine weiche blasige Masse, die dann in dünne Stängelchen ausgerollt wird; sie hat einen schwachen Stich ins Gelbliche, den man ihr nur nehmen kann, wenn man die Lösung in Chloroform mit Knochenkohle behandelt. Durch längeres Liegenlassen der Stangen in Alkohol oder Aether werden sie oberflächlich weiß wie Elfenbein, bleiben aber im Innern etwas gelblich und zeigen nach dem Zusammenkneten wieder dieselbe gelbliche Farbe. Beim Abdampfen ist auf eine möglichst vollständige Entfernung des Chloroforms Bedacht zu nehmen, indem geringe Mengen hartnäckig zurückgehalten werden, die ein Brüchigwerden des gebleichten Präparats zu veranlassen scheinen.

Um diese Gutta-Percha schwach roth zu färben, verreibt man Carmin, $1/2$ Gran auf 1 Unze der angewendeten Gutta-Percha, mit etwas Gummipulver, setzt etwas Wasser zu, so daß eine schleimige rothe Flüssigkeit entsteht, mischt diese mit der Lösung der Gutta-Percha in Chloroform durch kräftiges Schütteln und destillirt sogleich das Chloroform ab, damit der Carmin suspendirt bleibt; eine Schicht Wasser wird in diesem Falle nicht daraufgegossen. Durch längeres Durchkneten des Rückstandes wird die Farbe durchaus gleichmäßig vertheilt.

Später wurde empfohlen, 1 Th. zerschnittene Gutta-Percha im 20-fachen Gewichte heißen Benzols zu lösen, mit $1/10$ Th. feinem gebrannten Gips durchzuschütteln, zwei Tage lang zum Absetzen stehen zu lassen und dann die klar abgegossene bräunlich gelbe Lösung unter Umrühren in das doppelte Volum Alkohol von 90° Tr. zu gießen; dadurch fällt die Gutta-Percha als eine blendend weiße, weiche, zähe Masse nieder, die man sammelt, in einem Porzellanmörser tüchtig durchknetet, in Stangen ausrollt und an einem staubfreien Orte einige Wochen lang liegen läßt, ehe man sie gebraucht.

Färben des Kautschuks und der Gutta-Percha. Ein Verfahren zum Färben von Gutta-Percha-Gegenständen oder mit Gutta-Percha-Firniß überzogenen Fabrikaten haben wir schon oben bei der Beschreibung des Hancock'schen Patents zur Anfertigung wasserdichter Stoffe angeführt.

Diese Methode ist aber kein eigentliches Färben, sondern eher ein Anstreichen oder Bemalen, denn es ist leicht begreiflich, daß man dem Gutta-Percha-Firniß, der ja fast Alles aufnimmt, ebenso gut Farbstoffe einverleiben und diese so befestigen kann. Nach einem Patent, welches Parkes *) im März 1846 verliehen wurde, kann man aber Kautschuk und Gutta-Percha durch ihre ganze Masse färben und sie nachher auf trocknem oder nassem Wege vulcanisiren, indem man sie $1/4$ bis $1/2$ Stunde lang in folgenden Mischungen kocht:

Schwarz. 1 Pfd. Kupfervitriol wird in 10 Pfd. Wasser gelöst und mit 1 Pfd. Aetzammoniak oder Salmiak vermischt; oder 1 Pfd. neutrales oder saures schwefelsaures Kali und $1/2$ Pfd. Kupfervitriol in 10 Pfd. Wasser gelöst.

Grün. 1 Pfd. Salmiak, $1/2$ Pfd. Kupfervitriol, 2 Pfd. gebrannter Kalk, 10 Pfd. Wasser.

Lila. 1 Pfd. neutrales oder saures schwefelsaures Kali, $1/4$ Pfd. Kupfervitriol, $1/4$ Pfd. schwefelsaurer Indigo, 10 Pfd. Wasser.

Die Tiefe der einzelnen Farbentöne läßt sich durch größeren oder geringeren Zusatz der Substanzen reguliren.

Die folgenden Farbstoffe können direct, mit Firniß vermischt, aufgetragen werden:

Blau. Victoriablau und Ultramarin.

Roth. Zinnober, Carmin und Kugellack.

Grün. Braunschweiger Grün und Grünspan.

Gelb. Chromgelb und Uranoxyd.

Weiß. Satinirweiß. Dieses sollte auch allen übrigen Farben als Grund beigemischt werden.

Die Färbung muß geschehen, ehe die Gegenstände vulcanisirt werden.

Lightfoot färbt Kautschukgegenstände mit Anilinfarben und Murexid, wobei er die Gegenstände mit Leimlösung bestreicht und sie dann in eine Lösung von Anilinroth oder -Violet eintaucht; bei Anwendung von Murexid taucht er dieselben erst in eine warme Quecksilbersublimatlösung und dann in das Farbebad.

Thorel und Fabre färben alle Arten von reinem oder vulcanisirtem Kautschuk, solche mit und ohne Zinkweiß ꝛc., indem sie dieselben zuerst mit einer Lösung von Para-Kautschuk in Terpentinöl, die mit etwas Zinkweiß versetzt ist, überziehen und nach dem Trocknen die mit Terpentinöl angeriebene Farbe auftragen, der, um sie elastisch zu machen, etwas von der Kautschuklösung zugesetzt wird. Nach dem Trocknen werden noch zwei Ueberzüge mit der reinen Kautschuklösung gegeben. Der erste mit Zinkweiß versetzte Ueberzug hat den Zweck, die Farbe vor der Einwirkung des Schwefels bei vulcanisirtem Kautschuk zu schützen und kann bei schwefelfreien Gegenständen durch reine Kautschuklösung ersetzt werden; der Zusatz von Kautschuklösung zu der Farbe macht diese elastisch, so daß sie sich nachher mit dem Gegenstande ausdehnt und zusammenzieht, ohne zu reißen oder zu brechen.

Ersatz für Kautschuk. E. Walton in London stellt eine Masse aus Leinöl und Schellack her, die zu

*) Dingler's Journ. 104, 458; Rep. Pat. Inv. Jan. 1847.

wasserdichten Schuhen, Bilderrahmen, Decken ꝛc. verarbeitet, wie reines Kautschuk vulcanisirt werden kann, überhaupt denselben ganz ersetzen können soll; Leinöl wird gekocht, bis es dick, leimähnlich geworden ist, dann mit gleich viel Schellack vermischt und mittelst heißer eiserner Walzen in Blätter ausgewalzt, die zu den obigen Verwendungen dienen.

Im December 1853 erhielt St. T. Sorel*) zu Paris und London ein Patent für eine verbesserte Composition, welche den Kautschuk und die Gutta-Percha ersetzen sollte. Obgleich diese Compositionen „Ersatzmittel" genannt wurden, so sind sie doch weiter nichts als Verbindungen der Gutta-Percha mit anderen Substanzen, die in den meisten Fällen schon in den Patenten Anderer einbegriffen sind. Dies ist sofort aus folgender Mischung ersichtlich, welche der Patentträger für seine meisten Zwecke anwendet:

Colophonium	2	Th.
Pech oder Asphalt	2	„
Harzöl	8	„
Kalkhydrat	6	„
Wasser	3	„
Thon	10	„
Gutta-Percha	12	„

Die Composition wird in einem Kessel dargestellt, indem man zuerst das Colophonium, Pech und das Harzöl hineinbringt und die Mischung so lange mit einem Spatel rührt, bis das Harz und Pech gelöst ist. Darauf wird das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Kalkhydrat hinzugefügt, die Masse erwärmt und durch Rühren vermischt; sobald alle Theile innig vermengt sind, wird die in kleine Stücke zerschnittene Gutta-Percha hinzugefügt. Bei verstärkter Hitze fährt man so lange fort zu rühren, bis die Gutta-Percha flüssig geworden, und giebt dann den gepulverten und mit Wasser angerührten Thon hinzu. Nachdem auch dieser durch die ganze Masse vertheilt ist, läßt man einen Ueberschuß von Wasser hinzutreten und erhitzt zum Kochen. Die Composition trennt sich dabei vom Wasser, sie wird abgeschöpft, nochmals in frischem Wasser geknetet und mehrmals durch ein Walzwerk passirt, um sie vollkommen gleichmäßig zu machen.

Das Colophonium läßt sich durch andere Harze, wie Burgunder-Pech und Copal, ersetzen. Der Zusatz des Thons kann ganz unterbleiben. Um die Composition zäher zu machen, fügt man eine größere Menge Gutta-Percha hinzu; um die Zähigkeit noch zu vermehren und der Masse zugleich einen geringen Grad von Elasticität zu ertheilen, fügt man eine geringe Menge in kleine Stücke geschnittenen, rohen oder vulcanisirten Kautschuk hinzu. Um die Composition noch vollkommener wasserdicht zu machen, giebt man einen Zusatz von 5 Proc. Wachs oder Stearinsäure hinzu. Man kann sie mit Kienruß oder anderen Farbstoffen färben.

Außer der obigen Mischung wendet der Patentträger noch folgende drei Compositionen an: in der ersten ist das Colophonium durch Pech ersetzt, in der zweiten ist sowohl das Colophonium wie das Harzöl ausgelassen, in der dritten wird statt des Pechs Steinkohlentheer angewendet:

	I.	II.	III.
Pech	8	12	—
Harzöl	4	—	—
Steinkohlentheer	—	—	12
Kalkhydrat	6	6	6
Gutta-Percha	16	16	16

Diese Substanzen sollen die Gutta-Percha in ihren Hauptanwendungen ersetzen können, namentlich in der Fabrikation von wasserdichten Stoffen, Röhren, Treibriemen, wasserdichter Stiefel und Schuhe, Walzen und Spindeln für Spinnereien, Kapseln zum Verschließen von Flaschen und einer Reihe von anderen Gegenständen. Sie können ebenfalls in Formen gepreßt werden, um Vasen und mannigfaltige Verzierungen darzustellen. Um der Composition größere Zähigkeit zu ertheilen, sollen Faserstoffe, wie Baumwolle, Wolle, Hanf, Kuhhaare und Lederabfälle, zugesetzt werden. Die zu dünnen Platten ausgewalzte Composition läßt sich mit Blättern von rohem oder vulcanisirtem Kautschuk belegen, indem man beide zusammen durch ein paar erhitzte Walzen gehen läßt oder sie mit einer Kautschuk- oder Gutta-Percha-Lösung zusammenklebt.

Verfälschungen der Gutta-Percha und des Kautschuks. Bei der großen Anzahl der verschiedenen Substanzen, welche mit der Gutta-Percha absichtlich vermischt werden und deren Anwendung die Gutta-Percha für manche Zwecke besonders geeignet machen soll, ist es schwer zu entscheiden, was als Verfälschung und was als ein gesetzlich erlaubter Zusatz zu betrachten ist. Wir wollen uns daher hier darauf beschränken, nur die Verunreinigungen, soweit sie bis jetzt bekannt sind, anzudeuten, welche absichtlich von den Producenten dem Rohmaterial beigemischt werden.

Der Kautschuk kann nur Verunreinigungen mechanisch beigemengt halten, die sich leicht erkennen lassen; sie sind oft beim Eintrocknen des rohen Saftes zwischen die einzelnen Lagen gebracht und werden leicht beim Zerschneiden erkannt; wirkliche Verfälschungen kommen nicht vor, da sie sich nicht verdecken lassen.

Wir haben schon oben der Thatsachen erwähnt, daß häufig Steine, Erde und andere Substanzen in die Gutta-Percha-Blöcke geknetet werden, um ihr Gewicht zu erhöhen; der Fabrikant wird diese bald genug an dem Verderb seiner Schneidemesser erkennen. Man kann sich von ihrer Gegenwart leicht durch Lösung solch eines verdächtigen Stücks in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform überzeugen, wobei alle mechanischen Verunreinigungen zurückbleiben; größere Quantitäten davon können durch Kneten in heißem Wasser abgeschieden werden. Die Erkennung und Entfernung anderer Harze von geringem Werthe, welche häufig der Gutta-Percha beigemengt werden, ist aber ungleich schwieriger. Der Haupthandel solcher verfälschter Gutta-Percha ist in den Händen der Chinesen, sie vermischen sie mit dem werthlosen Saft des Getah Malabeöga genannten Baumes, den sie von Palembang importiren. Adriani untersuchte eine Probe dieser Getah und eine Probe von damit verfälschter Gutta-Percha. Die Getah schien

*) Dingler's Journ. 137, 211; Génie industr. Mai 1855, p. 253.

ebenfalls ein eingedickter Milchsaft zu sein, sie wurde in Form von einen Zoll dicken Platten importirt, fühlte sich feucht an und war nach dem Trocknen zerbrechlich. Beim Zerschneiden zeigte sie auf der frischen Schnittfläche eine schmutzig weiße Farbe und enthielt viel Unreinigkeiten. Sie löste sich in Chloroform. Beim Oeffnen des Lösungsgefäßes war ein unangenehmer saurer Geruch bemerklich. Nachdem sie auf dieselbe Weise wie Gutta-Percha verarbeitet war, war ihre Farbe fast schwarz geworden, ihr Geruch war äußerst unangenehm und sie hatte dann eine Consistenz wie Wachs oder Glaserkitt. Die mit Getah verfälschte Gutta-Percha hatte eine lose Textur, eine mehr graue Farbe und einen anderen Geruch, wie die echte Gutta-Percha. In warmem Wasser wurde die Getah weich und klebrig; mit kochendem Wasser gab sie eine neutral reagirende Emulsion, welche durch Alkohol coagulirt wurde. Beim Kochen mit Alkohol wurde sie klebrig, wobei der Alkohol eine weiße wachs- oder harzartige Substanz auszog; Aether löste ein Harz. Beim Lösen in Chloroform blieb ein schwarzer Rückstand, der durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht verändert wurde und, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrannt werden konnte; er schien aus Ruß zu bestehen. Die Getah schmilzt bei 170°, sie wird bei höherer Temperatur zersetzt, wobei dunkel gefärbte Oele überdestilliren.

Anwendung des Kautschuks und der Gutta-Percha. Die Anwendung des Kautschuks ist eine unendlich mannigfaltige in allen Zweigen der Technik und Wissenschaften wegen der vielen ausgezeichneten Eigenschaften, die er besitzt; durch die von Hancock und Goodyear gemachte Erfindung der Vulcanisation wurde die Anwendung eine noch ausgedehntere; man kann sagen, daß Kautschuk und die daraus dargestellten Präparate eigentlich zu allen nur möglichen Dingen verarbeitet werden können. Ursprünglich nur zum Auslöschen von Bleifederstrichen angewendet, ist er jetzt man kann sagen unentbehrlich geworden. Gleiches gilt für die Gutta-Percha, die sich so rasch einbürgerte, da sämmtliche bei der Verarbeitung des Kautschuks gemachte Erfahrungen auf sie anwendbar waren; sie wird ebenfalls in so bedeutenden Mengen verbraucht, daß die Einfuhr den Bedarf eben deckt, ja ihre Anwendung würde eine noch größere sein, wenn dem nicht ihr immer noch verhältnißmäßig hoher Preis im Wege stände.

Sämmtliche Anwendungen, die der Kautschuk findet, anzuführen, würde unmöglich sein; neben den im Früheren bereits angeführten möge noch folgende Anwendung, die man von seiner gleichmäßigen Ausdehnung und Zusammenziehung zum Copiren von Zeichnungen ꝛc. in vergrößertem oder verkleinertem Maßstabe macht, erwähnt werden. Ein Blatt von vulcanisirtem Kautschuk, so präparirt, daß es lithographische Dinte aufnimmt, wird auf einen horizontalen Rahmen, dessen Seiten mittelst Schrauben ausziehbar und genau stellbar sind, gespannt, mit sich rechtwinklig schneidenden, gleich weit von einander entfernten Linien überzogen, so daß diese Quadrate bilden, und dann das zu copirende Bild aufgedruckt; soll dieses z. B. vier Mal vergrößert werden, so wird die Kautschukplatte durch Ausziehen der Seiten des Rahmens so weit ausgedehnt, daß jede Seite eines jener aufgezeichneten Quadrate genau doppelt so groß ist, wie vorher; die so vergrößerte Zeichnung kommt auf den Stein, wird gedruckt und wie gewöhnlich copirt. Soll eine verkleinerte Zeichnung angefertigt werden, so wird auf die ausgedehnte Kautschukplatte gedruckt und nach dem Zusammenziehen copirt.

Die wichtigste Anwendung des gehärteten Kautschuks ist die als Ersatz für Elfenbein, Horn, Holz ꝛc. ꝛc.; er hat zu Kämmen verarbeitet den Vortheil, durch öfteres Reinigen nicht wie die aus Horn angefertigten zu spalten und rauh zu werden; wegen seiner akustischen Eigenschaften dient er zu Stethoskopen, Hörröhren, Flöten, Blasinstrumenten überhaupt; da er vielleicht der stärkste negativ idioelektrische Körper, außerdem nicht zerbrechlich ist, dient er als Ersatz der Glasscheiben bei Elektrisirmaschinen; da er durchaus nicht hygroskopisch und ein besserer Isolator als alle bis dahin bekannten Stoffe ist, wurde er als ausgezeichnetes Isolirungsmaterial für oberirdische Telegraphenleitungen vorgeschlagen; anfangs wirkt er hier auch ganz ausgezeichnet, doch verliert er nach einiger Zeit an Isolationskraft, wie es scheint durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, indem die Oberfläche solcher Isolatoren nach längerer Zeit sehr rauh und wie mit unzähligen mikroskopisch kleinen Rissen überzogen erscheint. — Neu ist die Anwendung zu Silberbädern für die Photographen und zu Trögen für galvanische Batterien; man kann ohne Nachtheil Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd darin kochen, die beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser frei werdende Wärme greift ihn durchaus nicht an; derartige Geräthe verbinden die Unzerbrechlichkeit der Gutta-Percha mit der Indifferenz des Glases und Porzellans und können einer weit über den Siedpunkt des Wassers hinausgehenden Temperatur ausgesetzt werden, ohne zu erweichen. Ferner ist er empfohlen zur Nachahmung von Hirschhorn und Ebenholz, als Ersatz für Gagat zum Fassen der Edelsteine, den er durch Unzerbrechlichkeit übertrifft, zu Winkeln für Zeichner, mit Zinnober gefärbt zu Unterlagen für künstliche Gebisse, die sich durch leichte und bequeme Herstellung, große Härte und Zähigkeit, sowie mäßigen Preis auszeichnen, zu Uhrentheilen statt Holz und Metall.

Die Verwendbarkeit der Gutta-Percha in der Fabrikation der verschiedensten Gegenstände bedingen namentlich die folgenden ihrer Eigenschaften:

1) Ihr Vermögen, durch Wärme und Druck sich in jede beliebige Form pressen zu lassen und nach dem Erkalten diese Form beizubehalten.

2) Ihre Biegsamkeit bei gewöhnlichen Temperaturen.

3) Ihre Undurchdringbarkeit für Wasser und andere Flüssigkeiten.

4) Ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der meisten Lösungsmittel, der ätzenden Wirkung der meisten Säuren und Alkalien.

5) Ihr Isolationsvermögen als Nichtleiter der Elektricität, in welcher Hinsicht sie von keiner anderen Substanz übertroffen wird.

6) Ihre eigenthümlichen akustischen Eigenschaften als Schallleiter.

7) Ihre Fähigkeit, sich mit Schwefel und seinen Verbindungen zu vereinigen und sich wie Kautschuk vulcanisiren zu lassen, so daß sie bedeutenden Temperaturveränderungen widersteht.

8) Ihre Vereinbarkeit mit anderen Substanzen, wobei sie Compositionen bildet, die sich durch Härte und eine gewisse Geschmeidigkeit auszeichnen.

9) Ihre außerordentliche Plasticität, die es möglich macht, die feinsten Eindrücke eines Stempels oder einer Form anzunehmen.

10) Ihre große Dauerhaftigkeit und geringe Vergänglichkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Die verschiedenen Anwendungen, der die Gutta-Percha fähig ist, wird man am besten kennen lernen, wenn wir die Liste der Gegenstände, deren Fabrikation sich Goodyear*) durch Patent sicherte, hier aufführen. Es sind:

Ringe aller Art, Schreibtafeln, Schachteln und Büchsen von jeder Form und Größe, Kleider-, Zahn- und Haarbürsten, Flaschen, Becken, Schläuche, Fäßchen, Barometer, Billards, Schnallen, Knöpfe, Krückenstöcke, Gehäuse zu Uhren und Chronometern, Daguerreotyps und Instrumenten, Oblaten- und Federschachteln, Arbeits- und Schwefelhölzchenschachteln, Ohrgehänge, Fußbadewannen, Sitzbäder, Thürknöpfe, Verkleidungen, Ueberzüge der Schiffsplanken, Binden und andere Bandagentheile, Planen oder Wagendecken, Holzkasten, Holznachahmung, Sattelgestelle, Spindeln zum Spinnen, Faßhähne, Schmucksachen, Fischbeinbarden, Hefte und Griffe, Stöcke, Körbe, Becher, Bücher- und Brieftaschendeckel, künstliche Korallen, Gerippe zu Rettungskähnen, Modewaarenkasten, Stuhlkissen, militärische Kopfbedeckungen, Leuchter, Flaschenfutter, Armleuchter, Gesimse, Kränze und Zimmerverzierungen jeglicher Art, Helme, Fischmesser, Flinten und Pistolenkolben, Scharniere, Instrumentenschlüssel, Spiegel-, Bilder- und andere Rahmen, Petschafte, wasserdichte Koffer, Stühle, Papiermesser, Trinkgeschirre aller Art und Form, Siebe, Schachbretter, chirurgische Gegenstände, Kragsteine und Stützen, allerlei Schuhwerk, Schuhsohlen, Schuhanzieher 2c., Wandverkleidungen in Bergwerken, Bottiche, Wannen 2c., Damensteine, Winkelmaße, Dintenfässer, Schachspiele und Figuren, militärische Ausrüstungen, Trichter, Hutkapseln, Schirme, Windschirme, Steigbügel, Schwimmer, Gabeln, Hufeisen, Pistolenhalfter, Klempnerwaaren, Telegraphendrähte, Peitschen, Lehnstühle, Wagengarnituren, Patronentaschen, geometrische Instrumente, Globen, Eierbecher, Gasmesser, Jagdtaschen, Harnische, Pferdegeschirr, Perspective, Brillengestelle 2c., Gagatnachahmung, Musikinstrumente aller Art, Spielsachen und Spiele, Spielmarken, Sackbänder, Fischleinen, Lampen, künstliche Glieder, Feldgeräthe, Maße für Flüssigkeiten, emaillirte Pferdemundstücke, Medaillons, Reisekoffer, Zierrathen, Handhaben und Hefte aller Art, Formen, Schreibfedern, nachgeahmter Marmor, Muffe, Meter- und Linienmaße, Reisebestecke, Schüsselunterlagen, Weberschiffchen, geflochtene Körbchen, allerlei Verzierungen, allerlei Körbe, allerlei Kämme, Schreibpulte, Schüsseln, Töpfe, Geldtaschen, Cigarrenkapseln, Blumentöpfe, Bleistiftfassungen, Pfeifen, Kutschen- und Thürfelder, Rollen, Sandbüchsen, Pulverhörner, Claviere, Federhalter, Beschläge für Feuergewehre, Klammern für Vorhänge, Wagschalen, Schaufeln, Degengriffe, Sprachröhre, Schlittschuhe, Regen- und Sonnenschirmstäbe, Möbelfourniere, Perlen (Nachahmung des Gagat, Knochen, Schildpatt, Horn, Elfenbein 2c.), Kaffeebretter, Uhrkissen, Mantelsäcke, Lineale, Wageuräder, Möbelrollen, Walzen für Druckereien u. dergl., Cylinder für Spinnereien, Serviettenringe, Wasser- und Feuerlöscheimer, hydraulische Blasebälge, Spritzen und Pumpen, Soldatentaschen, Pfeifen, Stethoskope, Standbilder, Zuckerdosen, Untersätze, Garnituren zu Lampen, Wanduhren 2c., Triktrakspiele, Röhren zu allerlei Badevorrichtungen, Siebe für Kaffee, Kaminrohre, Ofenröhren 2c., elastische Röhren, Orgelpfeifen, Dachziegel, Fernröhre, Triangel, Thermometer, Theekannen, Tasten für Pianos und andere Instrumente, Schiffsgeräthe 2c., Fuhrwerke aller Art, Schalen, Felleisen, Vasen, Violinen, Schrauben zum Ersatz der Holzschraube 2c.

Von dem bedeutenden Verbrauch beider Stoffe werden folgende Angaben einen Begriff machen.

In den drei letzten Jahren betrug die Einfuhr von Kautschuk in Hamburg:

1863	7907	Ctnr. im Werthe von Bco. Mk.	829980
1864	7981	„ „ „ „ „ „	713760
1865	7272	„ „ „ „ „ „	664570

und doch war gegen Ende des vorigen Jahres kaum ein Lager geblieben, während solches am Ende des Jahres 1864 etwa 1500 Ctnr. betrug. Die Zufuhr von Gutta-Percha in London hat im Jahre 1865 gegen 1864 abgenommen, sie betrug nur 12240 Ctnr. gegen 25350 Ctnr. im Jahre 1864; in Hamburg wurden eingeführt:

1863	316	Ctnr. im Werthe von Bco. Mk.	38270
1864	435	„ „ „ „ „ „	63680
1865	286	„ „ „ „ „ „	32080

Mit der geringeren Zufuhr und dem größeren Bedarf im Zusammenhang steht die kolossale Preissteigerung; während der durchschnittliche Preis für 1 Ctnr. Gutta-Percha in Hamburg im Jahre 1852 nur 29,43 Thlr. betrug, stieg er 1864 auf 73,16 Thlr., 1865 auf 56,08 Thlr.

Außer diesem Rohmaterial wurden an verarbeiteten Kautschuk- und Gutta-Percha-Waaren der verschiedensten Art in Hamburg im Jahre 1865 eingeführt im Werthe von Bco. Mk. 1529100, davon für Bco. Mk. 653290 seewärts, besonders von England und den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas, und für Bco. Mk. 875810 land- und flußwärts, besonders von Harburg, Lüneburg, Altona. Außerdem wurden in derselben Zeit an Gummischuhen dort eingeführt im Werthe von Bco. Mk. 319110, davon für Bco. Mk. 168240 seewärts, besonders aus England, Frankreich und den Vereinigten Staaten, und für Bco. Mk. 150870 land- und flußwärts, besonders aus Harburg.

C. Grote.

*) Dingler's Journ. 139, 381; Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1856, S. 293 ff.

Kitte.

Kitte. Unter Kitt versteht man ein Bindemittel, das, im flüssigen oder erweichten Zustande auf die Oberflächen der zu verbindenden Gegenstände gebracht, auf diesen festhaftet und durch sein, nach längerer oder kürzerer Zeit erfolgendes, Erhärten und Erstarren eine möglichst innige und dauerhafte Vereinigung bewirkt.

Die Anforderungen, welche man im Allgemeinen an einen guten Kitt stellt, sind etwa folgende:

Ein guter Kitt muß an den zu kittenden Flächen leicht und fest haften, er darf nicht zu langsam erhärten, darf aber nach dem Erhärten weder zu hart und spröde, noch bei einem mäßigen Temperaturwechsel rissig werden und abspringen.

Zum Kitten zerbrochener Gegenstände ist es vor allen Dingen erforderlich, daß die Bruchflächen sich möglichst innig berühren, und daß sie in derselben Lage, in welcher sie aneinandergekittet wurden, erhalten werden, bis der Kitt vollständig erhärtet ist. Der Kitt muß die Flächen in gleichmäßiger, nicht zu dicker Schicht vollständig überziehen, da natürlich die Widerstandskraft eines gekitteten Gegenstandes proportional ist der Größe der Kittoberfläche.

Die Kitte sind sehr verschiedener Natur, sie bilden entweder Lösungen der betreffenden Bindematerialien in irgend einem flüchtigen Lösungsmittel und erhärten nach dem Verdunsten desselben, oder bestehen aus den mit irgend einer Flüssigkeit oder Lösung angerührten Bindemitteln und erstarren in Folge einer vor sich gehenden chemischen Verbindung, oder endlich sind Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur hart und starr, durch Anwendung von Hitze geschmolzen, auf die zu vereinigenden Gegenstände aufgetragen werden und beim Erkalten wieder erstarren. Ein Kitt der letzten Art haftet meistens nur dann dauerhaft und widersteht Temperaturveränderungen, wenn es zulässig ist, die Bruchflächen auf die Temperatur des geschmolzenen Kitts zu erwärmen, und wenn der Gegenstand nach dem Auftragen des Kitts möglichst langsam abgekühlt wurde.

Nach ihrer Zusammensetzung theilt man die Kitte zweckmäßig ein in:

1) Oelkitte,
2) Harzkitte,
3) Kitte von Kautschuk und Gutta-Percha,
4) Leim- und Stärkekitte,
5) Kalkkitte.

Ferner werden im Folgenden beschrieben werden die gebräuchlichsten:

1) Kitte für Glas und Porzellan,
2) Kitte für Eisen und andere Metalle,
3) Kitte für Oefen,
4) Kitte für chemische Apparate,
5) Beschläge für Glas, Porzellan und Eisen,
6) Kitte für mikroskopische Präparate,
7) Sonstige Kitte.

Oelkitte. Oelkitte werden wesentlich aus einem trocknenden Oel, am besten aus einem Oelfirniß unter Zusatz von verschiedenen Substanzen, Schlämmkreide, Mennige, Bleiglätte rc. gebildet. Sie finden eine sehr häufige Anwendung, da sie der Einwirkung von Wasser sehr vollkommen widerstehen.

Das Erhärten der Oelkitte wird bewirkt durch eine vor sich gehende Verseifung der Fette und durch die Bildung von fettsauren Salzen des Blei, Zink oder der sonst zugefügten Materialien.

Der älteste bekannte, noch immer gebrauchte Oelkitt ist der sogenannte Glaserkitt. Er dient zum Befestigen der Glasscheiben in den hölzernen Fensterrahmen und wird durch Zusammenstoßen, Kneten und Schlagen von Schlämmkreide mit so viel Leinölfirniß bereitet, daß eine zusammenhängende, teigartige, nicht bröckelnde Masse erhalten wird. Mit Leinölfirniß bereitet, trocknet der Glaserkitt an der Luft sehr schnell ein, mit ungekochtem Leinöl bereitet, erhärtet er langsam, erlangt aber nach Jahren eine solche Härte, daß er von den Glastafeln nur durch Aufweichen mit einem Brei von zerfallenem Kalk und Potasche zu trennen ist. Der Kitt wird zum Gebrauch meist frisch bereitet; in Blasen eingebunden, oder eingewickelt in mit Oel getränkte Tücher, läßt er sich indessen längere Zeit aufbewahren. Beim Aufbewahren ohne besondere Vorsichtsmaßregeln wird der Glaserkitt, selbst an kühlen feuchten Orten, schon nach wenigen Tagen bröcklich, so daß er vor dem Gebrauch frisch gestoßen und geschlagen werden muß.

Leinölfirniß und fetter Copallack können zwar an und für sich ohne jeden Zusatz als Kitt verwendet werden, gebrauchen aber eine sehr lange Zeit, Wochen, selbst Monate zum Eintrocknen. Um das Eintrocknen zu beschleunigen, bedient man sich des Zusatzes von Mennige, Bleiglätte, Bleiweiß und neuerdings auch wohl von Zinkweiß. Die Vorschriften zur Darstellung solcher Kitte sind unendlich groß, es werden hier nur die bekanntesten und bewährtesten eine Stelle finden.

Die Darstellung ist die beim Glaserkitt schon beschriebene; durch anhaltendes Kneten und Schlagen werden die feinpulverigen Substanzen den Firnissen incorporirt. Wo der Kitt in größeren Mengen gebraucht wird, wendet man die theuren Bleipräparate in möglichst kleiner Menge an und giebt dem Kitt durch Zusatz von Kreide, oder gar vollkommen indifferenten Substanzen, wie Sand, die nöthige Consistenz.

Ein solcher Kitt wird z. B. erhalten durch Verarbeiten von Leinölfirniß mit einem Gemenge von 10 Proc. Bleiglätte und 90 Proc. Schlämmkreide, oder, statt der Schlämmkreide, zu Pulver gelöschten Kalks.

Mastic-Cäment (Pierre artificielle) hat man einen Kitt genannt, der in der Architektur in Anwendung gekommen ist. Nach der Untersuchung von Heeren besteht derselbe aus einer Mischung von Sand, Kalkstein und Bleiglätte, welche mit Leinöl angemacht wird. Es kann unbeschadet der Haltbarkeit eine ziemliche Verschiedenheit der Mengenverhältnisse der einzelnen Ingredienzien stattfinden; zu viel Kalkstein vermindert

die Härte, zu wenig bewirkt Porosität. Der Kalkstein ist eigentlich nicht unbedingt nothwendig, allein das feine Pulver desselben füllt die Zwischenräume der einzelnen Sandkörner aus und vermindert die Porosität.

Auf 100 Th. der Mischung kommen etwa 7 Th. Leinöl oder besser Leinölfirniß. Das Ganze wird sorgfältig gemengt, so daß es die Consistenz eines feuchten Sandes annimmt, und vor der weiteren Anwendung zur Vermehrung des Zusammenhanges in Formen gepreßt oder gestampft.

Frisch bereitet hat der Mastic-Cäment wenig Zusammenhang, nach 24 bis 48 Stunden erhärtet er jedoch schon, erlangt nach einigen Wochen die Festigkeit des gewöhnlichen Sandsteins und wird nach Verlauf eines halben Jahres, oft schon früher, so hart, daß er am Stahl Funken giebt.

Ein anderer Steinkitt, Paget's verbesserter Mastic, hat folgende Zusammensetzung:

Sand	$31\frac{1}{2}$ Pfd.
Schlämmkreide	$10\frac{1}{2}$ "
Bleiweiß	$2\frac{1}{2}$ "
Gelbgeglühte Mennige	1 "

Dazu so viel Bleizuckerlösung, als ausreicht, um einen Teig zu bilden, und 3 Pfd. eines trocknenden Oels.

Das trocknende Oel muß so dick als irgend möglich genommen werden; die Ingredienzien werden in einer Maschine fein zerrieben und innig gemengt. Der Kitt eignet sich nicht allein zum Zusammenfügen und Bekleiden von Steinen, sondern auch zum Formen von Statuen, Basreliefs 2c.

Als Kitt zu steinernen Flüssigkeitsbehältern soll sich folgende Mischung bewähren. Man erhitzt 1 Pfd. Leinölfirniß auf einem leichten Kohlenfeuer und rührt dann gleiche Gewichtstheile reinen Quarzsand und möglichst feinpulverige Bleiglätte darein, so daß es eine Art Brei giebt. Dieser Brei wird noch heiß in die zu verkittenden Fugen gestrichen und erhärtet innerhalb zweier Tage. Durch Ausstreichen der vollkommen trocknen Fugen mit heißem Leinölfirniß, unmittelbar vor dem Auftragen des Kittes, erreicht man ein besseres Anhaften.

Für Dampfröhren hält Stephenson's Kitt aus 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. zerfallenem Kalk und 1 Th. feinstem Sand, mit heißem Leinölfirniß tüchtig angestoßen, vortrefflich dicht. Die Masse muß vor der Verwendung immer frisch bereitet werden.

Deville's schnell erhärtender Kitt besteht aus Bleiweiß, das mit Leinöl zu einem steifen Brei verrieben und mit feinem gleichen Gewicht Gips versetzt wird. Um diesen Kitt leichter verstreichen zu können, incorporirt man ihm durch Kneten Wasser, wodurch er weicher wird.

Vielfach wird ein Zusatz von Braunstein oder Graphit zu den bleihaltigen Oelkitten angewendet.

Serbat's Kitt wird durch kräftiges Zusammenstoßen von 72 Th. zerriebenem schwefelsauren Blei, 24 Th. feinpulverigem Braunstein mit 13 Th. Leinöl, in einem kräftigen Stampfapparate bereitet. Nachdem er einige Wochen gelegen, werden ihm durch erneutes Stampfen 15 Th. Braunstein incorporirt und diese Operation noch zwei Mal wiederholt. Serbat's Kitt wird in Büchsen verpackt und läßt sich bei Luftabschluß lange aufbewahren, in der Wärme und an der Luft erhärtet er sehr bald.

Sehr dauerhaft ist folgender Metallkitt: Zinkoxyd, schwefelsaures Blei, Braunstein, Englischroth werden zu gleichen Theilen zu feinem Pulver zerrieben und mit Leinölfirniß zur nöthigen Consistenz gebracht.

Es seien hier noch zwei ähnliche Kitte erwähnt. 100 Th. Braunstein, 12 Th. Graphit, 5 Th. Bleiweiß, 3 Th. Mennige und 3 Th. Thon werden fein gepulvert und gemischt. Auf 7 Th. dieser Mischung fügt man 1 Th. gekochtes Leinöl unter Schlagen und Erhitzen zu.

Der Diamantkitt wird gebildet aus 15 Th. Bleiglätte, 5 Th. zu Pulver zerfallenem Kalk, 10 Th. Schlämmkreide, 50 Th. Graphit, die in sehr fein gepulvertem Zustande mit 20 Th. Leinöl zusammengearbeitet werden. Der Diamantkitt wird zum Gebrauch erwärmt und dient als vorzüglicher Metallkitt.

Ein bleifreier Kitt für Dampfkessel und Gasröhren soll den Mennigekitt an Halt- und Haftbarkeit bei Weitem übertreffen; er ist zusammengesetzt aus 6 Th. Graphit, 3 Th. gelöschtem Kalk, 8 Th. Schwerspath und 3 Th. gekochtem Leinöl.

Copalfirniß mit Zinkoxyd liefert einen vorzüglichen Kitt, ist aber für die meisten Anwendungen zu theuer. Dasselbe gilt von Lamenaud's Kitten, die zum Befestigen von Metallgegenständen auf Glas, Marmor, Holz 2c. dienen; sie bestehen wesentlich aus Copalfirniß mit viel Bleiglätte, gekochtem Leinölfirniß, Terpentinöl, Leim, Kalk, Bleiweiß in verschiedenen Verhältnissen.

Durch Auflösen von Alaunseife in erwärmtem Leinölfirniß erhält man einen sehr leicht zu verstreichenden, vollkommen wasserdichten Kitt.

Harzkitte. Die Harzkitte werden entweder im geschmolzenen Zustande, oder in irgend einem flüchtigen Lösungsmittel oder einem Firniß gelöst, auf die zu kittenden Flächen aufgetragen; sie leisten überall da gute Dienste, wo es auf wasserdichten Verschluß und auf ein schnelles Erhärten des Kittes ankommt, haben aber im Allgemeinen den Nachtheil, daß sie mit der Zeit spröde werden und abspringen. Letzterer Uebelstand läßt sich vermeiden, wenn es angeht, die Harzkitte in Verbindung mit Oelkitten anzuwenden.

Der am häufigsten gebrauchte Harzkitt ist das Siegellack.

Die feinen Sorten des Siegellacks werden aus Schellack, dessen Sprödigkeit man durch Zusatz von Terpentin mildert, unter Beimischung von erdigen Bestandtheilen und Pigmenten dargestellt. Die Zusätze von erdigen Bestandtheilen sind nothwendig, um das schnelle Abtropfen und Rinnen des Siegellacks, welches besonders bei Gegenwart von großen Mengen Terpentin eintritt, zu vermeiden. Es sind zu diesem Zweck im Gebrauch Schlämmkreide, gebrannter Gips, Magnesia, bei den allerfeinsten Sorten Zinkweiß und Wismuthweiß. Am schlechtesten eignet sich die Schlämmkreide, weil beim Brennen in Folge der Kohlensäureentwicklung das Siegellack schäumt. Zu groben Siegellacksorten, zum Packlack, verwendet man Colophonium oder

selbst die reineren Pechsorten und Schlämmkreide oder gepulverten Schwerspath, letztere, ihrer Billigkeit wegen, in möglichst großen Mengen.

Das Färben des Siegellacks geschieht fast ausschließlich durch mineralische Farbstoffe, da die Pigmente des Pflanzen- und Thierreichs zu leicht verkohlen.

Roth färbt man die feineren Siegellacksorten durch Zinnober, die ordinären durch Mennige oder Englischroth (Eisenoxyd).

Schwarz. Kienruß oder Beinschwarz, mit oder ohne Zusatz von Pechasphalt.

Blau. Kobalt-Ultramarin. Gewöhnliches Ultramarin giebt eine schlechte Farbe.

Grün. Riemann's Grün oder eine Mischung von Berlinerblau und Zinkgelb.

Braun. Ocker oder ein Gemenge von Zinnober mit Ruß oder Beinschwarz.

Weiß. Wismuth oder Zinkweiß.

Gold- und Silberlack wird durch Zusatz von klein zerschnittenem unechten Blattgold und Blattsilber oder Blattaluminium erzeugt.

Die Vorschriften zur Darstellung von Siegellack sind zahllos, es sei hier nur die eine oder andere der am meisten empfohlenen angeführt.

Rothes Siegellack, feine Sorten. Schellack 550 Th., Terpentin 740, Kreide oder Magnesia 300, Zinnober 130.

Oder: Schellack 760 Th., Terpentin 410, Barytweiß 320, Zinnober 540, Terpentinöl 40.

Zuweilen wird ein Zusatz von wohlriechenden Substanzen, Perubalsam ꝛc. beliebt.

Ordinäres rothes Siegellack. Schellack 600 bis 700 Th., Terpentin 500 bis 600 Th., Harz 200 bis 400 Th., Kreide oder Barytweiß 200 bis 400 Th., Zinnober 200 bis 500 Th.

Zu Packlack nimmt man folgende Masse: 2 Th. helles Colophonium, 1 Th. Fichtenharz, ½ Th. Terpentin, ¾ Th. Kreide, 1¼ Th. Barytweiß, ¾ bis 1 Th. Umbra, Eisenoxyd oder Bolus.

Flaschenlack. Wachs 1 Th., Schiffspech 2 Th., Fichtenharz 3 Th.; zur geschmolzenen Masse rührt man 2 Th. rothen Bolus, 2 Th. Beinschwarz.

Oder Colophonium, Fichtenharz, jedes 16 Th., Wachs 2 Th., Terpentin 1 Th., Englischroth 1 Th., heller Ocker 2 Th.

Statt des Wachses ist ebenso gut Paraffin oder Talg zu verwenden.

Schellack und Mastix bilden das Material für eine große Zahl von Kitten.

Schellack für sich allein ist seiner Sprödigkeit wegen nicht recht zum Kitten geeignet, dagegen besser, wenn es mit Terpentin zusammengeschmolzen wird. 5 Th. Schellack, 1 Th. Terpentin und 1 Th. Wachs bilden eine Kittmasse, die bei Temperaturveränderungen nicht rissig wird und zur Herstellung von Elektrophoren empfohlen werden kann. Ein Zusatz von pulverförmigen Substanzen (Kreide, Schwerspath) ist ebenfalls zweckmäßig, um das Springen zu verhindern.

Zum Einkitten von Klingen, Feilen ꝛc. in hölzerne Griffe dient ein gepulvertes Gemenge von 2 Th. Schellack und 1 Th. Kreide; mit demselben wird die Oeffnung des Holzgriffes angefüllt und das erwärmte Ende des eisernen Gegenstandes hineingesteckt. Einen Kitt zum Befestigen von Glas auf Holz und Metall bildet ein zusammengeschmolzenes Gemenge von gleichen Theilen Schellack und Bimsteinpulver; die zu verbindenden Stücke werden mit einer weingeistigen Lösung von Schellack bestrichen.

Mastix wird seiner Farblosigkeit wegen häufig zu Porzellan- und Glaskitt verwendet, ebenso ein Gemenge von gleichen Theilen Mastix und gebleichtem Schellack, oder Mastix und Terpentin. Zum Aufkitten von Edelsteinen dienen dieselben Mischungen und können durch Zufügung von Florentiner Lack, Drachenblut, Grünspan ꝛc. gefärbt werden.

Fichtenharz-, Colophonium- und Pechcompositionen bilden in vielen Fällen das Material für Steinkitte, die dem Einflusse des Wassers trotzen sollen. Zusätze von Terpentin, Wachs und Leinölfirniß vermindern auch hier die Sprödigkeit, ebenso wie Sand, Ziegelmehl, Steinpulver und zerfallener Kalk als Mittel gegen die Rissigkeit gebraucht werden.

Zum Kitten von steinernen Wasserbehältern dienen geschmolzene Massen aus gleichen Theilen Wachs und Fichtenharz mit 2 bis 4 Th. Steinpulver, oder 2 Th. Fichtenharz, 1 Th. Schwefel, 4 bis 6 Th. Steinpulver.

Gröbere Fugen kann man mit folgendem Kitt ausgießen: 4 Th. Schiffspech, 2 Th. Colophonium werden zusammengeschmolzen und mit je 1 Th. Ziegelmehl, Zinkweiß und Mennige vermischt. Die Fugen werden vor dem Ausgießen des Kitts mit einer Lösung von 1 Th. Schiffspech in 5 Th. Bernsteinfirniß bestrichen. Ein gewöhnlicher Steinkitt wird gebildet aus 8 Th. Pech oder 6 Th. Colophonium mit 1 Th. Wachs zusammengeschmolzen und mit ¼ bis ½ Th. Gipspulver gemengt. Eine etwas zähere Masse besteht aus 8 Th. Colophonium, 1 Th. Wachs und 1 Th. Terpentin.

Ein brauchbarer Kitt für Wasserleitungsröhren ist eine Mischung aus gleichen Theilen Colophonium, Olibanum, Sandarac und fein zerschnittener Baumwolle. Harze und Baumwolle werden zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten gepulvert, mit dem gleichen Gewicht gepulvertem gebrannten Kalk und so viel mit Bleiglätte gekochtem Mohnöl gemengt, daß die Consistenz eines mäßig zähen Terpentins erreicht wird.

Schwefel verleiht den Harzkitten, denen er zugefügt wird, eine außerordentliche Härte.

5 Th. Schwefel, 8 Th. Gallipot, 1 Th. Wachs liefern einen festen und billigen Kitt.

3 Th. Schwefel, 2 Th. weißes Harz, ½ Th. Schellack, 1 Th. Mastix, 1 Th. Elemi und 3 Th. Ziegelmehl sollen einen sehr festen Porzellankitt geben.

Lösungen von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln der verschiedensten Art geben unter Umständen recht brauchbare Kitte. Zum Lösen verwendet man in vielen Fällen Weingeist, oft aber auch Aether, Schwefelkohlenstoff und Steinöl.

Eine weingeistige Lösung von Schellack oder Siegellack ist der von Physikern für elektrische Apparate vielfach verwendete Kitt. Derselbe dient auch dazu, Holz, welches dem Wasser ausgesetzt werden soll, zusammenzuleimen, zwischen die zu leimenden Flächen ist

es aber dann nöthig, ein Stück feines Musselin zu legen.

Einen beim Eintrocknen weniger spröden Kitt erhält man durch Auflösen von 2 Th. Schellack in einer siedenden Lösung von 1 Th. Borax in 14 Th. Wasser.

Eine Lösung von 2 Th. Schellack in 1 Th. Steinöl leistet ähnliche Dienste, als der Marineleim aus Schellack, Kautschuk und Steinöl, besitzt aber nicht die gleiche Zähigkeit.

Mastix und Leinöl zu gleichen Theilen geben einen Kitt für Bernstein und Schildpatt.

Zu demselben Zwecke dient folgender Kitt: 10 Th. Mastix, 30 Th. Schellack, 2 Th. venetianischer Terpentin werden in 120 Th. sehr starken Weingeistes durch längeres Digeriren gelöst, die Lösung filtrirt und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet.

Um Leder an einander zu kitten, gebraucht man eine Lösung von 1 Th. Asphalt, 1 Th. Colophonium, 4 Th. Gutta-Percha in 20 Th. Schwefelkohlenstoff.

Als vortrefflicher Schnellkitt ist eine Lösung von 1 Th. geschmolzenem Bernstein in $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelkohlenstoff zu erwähnen. Man braucht von dieser Lösung nur etwas mit einem Pinsel auf die Ränder der zu kittenden Gegenstände zu streichen und dieselben an einander zu drücken, wobei der Kitt unter den Händen trocknet.

Zum Steinkitt schmilzt man 2 Th. Fichtenharz, 1 Th. Schwefel mit 4 bis 6 Th. Steinpulver zusammen.

Zum Kitten von Statuen, Vasen 2c. schmilzt man 35 Th. Wachs, 35 Th. Fichtenharz, 4 Th. Hammerschlag, 4 Th. feinen Sand mit 8 Th. Schwefelblumen $\frac{1}{4}$ Stunde lang zusammen, gießt in kaltes Wasser aus und trägt den Kitt auf die mäßig erwärmten Bruchflächen auf. Vertragen dieselben ein Erwärmen nicht, so müssen sie mit einer weingeistigen Lösung von Colophonium bestrichen werden.

Unter dem Namen Zeiodellit kommt eine Masse in den Handel, die zum Ersatz der Bleiplatten bei der Schwefelsäurefabrikation empfohlen wurde, sich aber auch vorzüglich zu Kitten eignet und als hydraulischer Mörtel, zur Verbindung von Steinen, als Ueberzug statt des Asphalts 2c. brauchbar ist. Die Masse besteht aus 19 Th. Schwefel und 42 Th. fein gepulverten Steinzeugs oder Glases. Der Schwefel wird zum Schmelzen erhitzt, das Steinzeug oder Glaspulver eingerührt und die geschmolzene Masse in Formen gegossen.

Kitte von Asphalt finden in ausgedehntestem Maße Anwendung und sind ihrer vorzüglichen Eigenschaften wegen mit Recht geschätzt.

Zur Belegung von Trottoirs und Fußböden schmilzt man die Erdharze in einem eisernen Kessel, um alles Wasser und flüchtige Stoffe auszutreiben, und fügt so viel Kreide, Sand oder gröblich gemahlenen, bituminösen Kalkstein hinzu, bis eine beim Erkalten hart werdende Masse erreicht wird. Näheres über diesen Gegenstand s. Asphalt I. 678.

Eine große Menge von Asphaltkitten ist von Deutsche angegeben (Dingler's Journ. 93, 148). Die angegebenen Zusätze sind: Bleiglätte, wenn die Kitte schwer schmelzbar sein sollen; Terpentinöl, Fichtenharz, Kautschuk, Fette, wenn sie eine große Biegsamkeit und Adhäsionskraft besitzen müssen.

Mischungen von gereinigtem Asphalt und Harzen geben ein recht gutes schwarzes Siegellack.

Kitte von Kautschuk und Gutta-Percha.

Kautschuk und Gutta-Percha sind ein vorzügliches Material zur Darstellung von Kitten, hauptsächlich ihrer Indifferenz gegen chemische Agentien und ihrer Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten wegen. Durch Zusatz von Kautschuk verhindert man das Spröde- und Brüchigwerden vieler Kitte beim Eintrocknen.

Sehr bekannt und seiner guten Eigenschaften wegen mit Recht viel gebraucht ist der von Jeffery erfundene Marineleim (marine glue), der auf Holz, Metall und Stein außerordentlich fest haftet und besonders anwendbar ist, wenn es sich um Verbindung von Gegenständen handelt, die dem Wasser ausgesetzt sind. Der Marineleim bildet deshalb ein ausgezeichnetes Mittel zum Kalfatern der Schiffe.

Zu seiner Darstellung wird 1 Th. Kautschuk in 12 Th. Terpentinöl, rectificirtem Steinöl oder Steinkohlentheeröl unter oftmaligem Umrühren gelöst, bis die Masse die Consistenz eines dicken Rahms angenommen hat, was in 10 bis 12 Tagen der Fall ist. Man fügt nun auf 1 Th. Kautschuk 2 Th. Schellack oder Asphalt zu dieser Lösung und erhitzt in einem gußeisernen Gefäß, bis die Masse gleichartig geworden ist.

Diese Masse, der harte Leim, schmilzt bei 100° C. und wird vor der Anwendung im Wasserbade verflüssigt, weil es schwer ist, ihn auf freiem Feuer zu schmelzen, ohne ihn zu verbrennen. Nach dem Schmelzen im Wasserbade muß der Marineleim aber noch über freiem Feuer bis zu 140° C., aber nicht höher, erhitzt werden, da er dann besser anhaftet und in die Fugen dringt. Können die zu leimenden Gegenstände nicht erwärmt werden, so ist ein solches starkes Erhitzen des Leims zur Erreichung der größten Haltbarkeit durchaus nothwendig.

Sind die mit Marineleim zu verbindenden Flächen eben, so kann der Leim in dünner Schicht aufgetragen werden, sind sie dagegen rauh und uneben, so müssen sämmtliche Unebenheiten damit ausgefüllt werden. Nach dem Auftragen des Leims werden die Gegenstände vereinigt und durch starke eiserne Bänder und Keile fest angetrieben. Wenn der Leim während des Auftragens erhärtet ist, so muß er vor der Vereinigung durch Ueberführen mit einem heißen Eisen verflüssigt werden.

Der flüssige Marineleim, eine reine Auflösung von Kautschuk in dem Oel, ohne einen Zusatz von Schellack oder Asphalt, dient zum Ueberziehen von Holz und Metall, die gegen die Einwirkung des Wassers geschützt werden sollen, ferner um Taue, Schläuche, Gewebe wasserdicht zu machen, ohne deren Geschmeidigkeit zu beeinträchtigen.

Die Vorzüge des Marineleims vor dem gewöhnlichen Knochenleim sind die völlige Unlöslichkeit in Wasser und eine außerordentlich große Haltbarkeit. Bei angestellten Versuchen war es unmöglich, damit geleimte Gegenstände an den Verbindungsstellen zu trennen.

Man hat den Marineleim auch wohl, wenn er zum Ueberstreichen der Schiffsboden dient, mit giftigen Sub-

stanzen vermischt, um das Ansetzen von Pflanzen, Muscheln, Bohrwürmern zu verhindern und das Kupfern der Schiffe unnöthig zu machen, und zu diesem Zwecke eine Lösung von 1 Kilo Quecksilberchlorid (Sublimat) in 4 Kilo Holzgeist mit 200 Kilo der verflüssigten Leimmasse versetzt. Die Composition hat sich indessen nicht bewährt, da sich trotz des Quecksilbergehalts Seegras und Muscheln in großer Menge ansetzten.

Zum Repariren der Gummischuhe, zum Kleben von Ledersohlen auf dieselben empfiehlt Artus, zerschnittenen Kautschuk mit dem 30-fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff zu übergießen und durch Einstellen in 20° C. warmes Wasser die Lösung zu befördern. Um das zu schnelle Eintrocknen dieser Lösung zu verhindern, ist es rathsam, dieselbe mit einer Lösung von Kautschuk und Colophonium in Terpentinöl zu versetzen. Diese wird durch Schmelzen von 1 Th. zerschnittenem Kautschuk unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Th. Colophonium und Auflösen der erkalteten Mischung in 3 bis 4 Th. Terpentinöl erhalten.

Ein guter Glaskitt wird erhalten, wenn man 1 Th. fein zerschnittenen Kautschuk in 64 Th. Chloroform löst und mit 16 Th. Mastix versetzt. Ein größerer Kautschukzusatz vermehrt die Elasticität.

Reiner Kautschuk, für sich geschmolzen, bildet eine nach dem Erkalten zäh bleibende Masse, die sich als Kitt sehr gut verwenden läßt, vielen Lösungsmitteln, chemischen Agentien, den stärksten sauren Dämpfen, selbst Chlor und einer ziemlich hohen Temperatur, ohne zerstört zu werden, widersteht. Vorzüglich geeignet ist der geschmolzene Kautschuk zum Dichten gesprungener Retorten, auch, um eingeschliffene Glasstöpsel vollkommen schließend zu machen. Man kann z. B. flüssige schweflige Säure in einem starken Gläschen, dessen gut eingeriebenen Stöpsel man mit geschmolzenem Kautschuk bestreicht und dann fest zubindet, selbst an einem warmen Orte, mehrere Jahre lang ohne allen Verlust aufbewahren.

Zweckmäßig setzt man dem als Kitt zu verwendenden Kautschuk zur Erleichterung des Schmelzens $\frac{1}{15}$ Gewichtstheil Talg oder Wachs zu und vermischt nachher mit frisch gelöschtem, pulverigem Kalk bis zur genügenden Consistenz. Zusatz von $\frac{1}{5}$ Mennige bewirkt, daß dieser Kitt, der sonst zäh und weich bleibt, trocknet.

Als ausgezeichneten Kitt, der von Salpetersäure nur wenig, von Salzsäure gar nicht, aber von Flußsäure angegriffen wird, empfiehlt man eine Lösung von 1 Th. Kautschuk in 2 Th. Benzol, vermischt mit so viel (etwa 3 Th.) weißem Pfeifenthon, daß eine knetbare Masse entsteht. Der Kitt erweicht nur in der Wärme, ohne zu schmelzen, hält sich sehr lange, ohne auszutrocknen, und erlangt, wenn er wirklich ausgetrocknet ist, durch Zusatz von etwas Terpentinöl seine frühere Consistenz wieder.

Nach Davy erhält man einen sehr brauchbaren Kitt durch Zusammenschmelzen von Pech und Gutta-Percha. Dieser Kitt muß vor dem jedesmaligen Gebrauche geschmolzen werden und haftet sehr fest an Holz, Stein, Glas, Porzellan, Metall, Elfenbein, Papier, selbst auf gefirnißten Stellen.

Ein kittartiger Ueberzug für Zeugstoffe wird folgendermaßen bereitet: Man löse 1 bis 2 Th. Gutta-Percha in gelinder Wärme unter häufigem Umschütteln in 10 Th. Benzol, zu der colirten, noch warmen Lösung füge man 10 Th. Leinölfirniß und trage die Mischung in erwärmtem Zustande mit einem Pinsel auf die betreffenden Gewebe auf.

Um Leder wasserdicht zu machen, werden 8 Th. Unschlitt (Talg), 4 Th. Leinöl, 1 Th. fein zerschnittener Kautschuk zusammengeschmolzen und noch vor dem vollständigen Erkalten mit 12 Th. Bernsteinfirniß vermischt.

Leim- und Stärke-Kitte. Der Tischlerleim (Ausführlicheres s. bei Leim) dient fast ausschließlich zum Aneinanderleimen von hölzernen Gegenständen und ist zu diesem Zwecke ein unersetzbares Bindemittel.

Der käufliche trockne Leim quillt mit kaltem Wasser zu einer elastischen Gallerte auf, die beim Erwärmen zu einer fadenziehenden Flüssigkeit schmilzt und mit der Zeit zu einer amorphen harzartigen Masse eintrocknet. Einen Leim von der richtigen Concentration erhält man nach Varrentrapp, wenn man Leimstücke 12 Stunden in kaltem Wasser weicht und die aufgequollenen zitternden Gallertstücke in der Wärme schmilzt. Beim Leimkochen muß eine Temperatur, welche die Siedhitze des Wassers übersteigt, möglichst vermieden werden, da eine solche die Güte des Leims beeinträchtigt. Das Leimkochen geschieht deshalb in größeren Werkstätten vielfach im Wasserbade oder durch Wasserdämpfe in verschiedenen zu diesem Zwecke construirten Apparaten.

Der Leim muß in der richtigen Concentration auf die zu verbindenden Flächen heiß aufgetragen werden, und diese sind zweckmäßig auf 50° C. erwärmt; die mit Leim bestrichenen Flächen werden mit Klammern an einander gepreßt und in dieser Lage unverändert erhalten, bis bei mäßiger Wärme der Leim getrocknet ist. Sollen die Querschnitte, die Hirnseiten von Hölzern an einander geleimt werden, so legt man zwischen beide Flächen ein dünnes leinenes Gewebe, im Nothfalle Löschpapier, um das vollständige Einziehen der Leimlösung in die offenen Zellen und Gefäße zu verhindern.

Um Leder auf Metall zu leimen, trägt man auf das erwärmte Metall die Leimlösung auf und drückt auf diese das mit Gerbsäurelösung befeuchtete Leder.

Hausenblase (s. Leim) bindet noch stärker als Leim und wird in Fällen angewendet, wo es, ohne Rücksicht auf den Preis, auf eine große Haltbarkeit ankommt. Will man eine möglichst concentrirte Lösung verwenden, so kocht man die Hausenblase nicht mit Wasser, sondern mit einem schwachen Branntwein, der mehr aufnimmt.

Hausenblase ist auch geeignet, kleine Metallblättchen an einander zu kitten. Man setzt dann der Hausenblasenlösung eine geringe Menge Salpetersäure zu, die Säure ätzt die glatten Metallblättchen an und der Kitt haftet sehr gut an den nun rauhen Flächen, trocknet indessen nur langsam.

Flüssige Leimsorten werden durch Zusatz von Salpetersäure, besser Essigsäure, zu einer concentrirten Leimlösung bereitet.

Klebeleim für Etiquetten, Mundleim, wird durch Zusatz von Zucker zur Hausenblase oder Leimlösung dargestellt; zuweilen wird noch ein Zusatz von Gummi arabicum beliebt.

Man löse 2 Th. Hausenblase, 1 Th. Zucker in 3 Th.

Wasser; oder: 16 Th. Tischlerleim, 8 Th. Zucker, 3 Th. Gummi arabicum in 32 Th. Wasser und bestreiche damit die Rückseiten der anzuheftenden Etiquetten; beim Befeuchten mit der Zunge löst sich so viel, als zum Festhalten ausreicht.

Eine große Haltbarkeit besitzen die Kitte aus **Leim und gelöschtem Kalk**. Sie zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in **Petroleum** aus und werden gebraucht, um die Messingfassungen auf die gläsernen Behälter der Petroleumlampen zu kitten. Es dient zu diesem Zwecke eine heiße Lösung von Tischlerleim, die mit Kalkmilch versetzt, gut durchgerührt und bis zur Syrupsconsistenz eingedickt wird. Auch Mischungen von **Kreide** und **Leim** erfüllen denselben Zweck.

Um Holz mit Metallen und Stein fest zu vereinigen, kocht man gewöhnlichen Tischlerleim zur gebräuchlichen Consistenz und fügt unter Umrühren so viel gesiebte Holzasche hinzu, daß eine firnißähnliche Masse entsteht. Die Dauerhaftigkeit dieses Kittes ist eine außerordentlich große, vorzüglich ist er geeignet, um Schleifsteine auf Holztafeln und Farbenreiber an Holzstiele zu kitten.

Durch Zusatz von verschiedenen Substanzen, z. B. Terpentin, Leinölfirniß zum Leim erhält man Kitte, die weniger spröde sind und dem Wasser besser widerstehen, als der reine Leim. So wird als Kitt, um Glas auf Holz und Metall zu kitten, eine concentrirte Leimlösung gebraucht, der man in der Hitze $1/_8$ bis $1/_6$ Vol. venetianischen Terpentin zugemischt hat. Zum Dichten von Fässern ist eine Mischung von 2 Th. sehr concentrirter Leimlösung mit 1 Th. gutem Leinölfirniß brauchbar.

Der **Diamantleim** war früher zum Kitten von Glas und Korallen sehr gesucht und wurde als Geheimniß für schweres Geld verkauft. Man erhält ihn durch Aufquellen von Hausenblase (4 Th.) in Wasser oder schwachem Spiritus und Vermischen mit einer Lösung von Ammoniakharz ($1/_2$ Th.) und Galbanum ($1/_2$ Th.) in möglichst schwachem Spiritus (2 Th.). Beim Gebrauch wird der Kitt durch mäßige Erwärmung aufgeweicht. Mit dem Diamantleim befestigen die armenischen Juweliere geschliffene Edelsteine und farbige Glasflüsse auf Trinkgeschirren. Der Kitt weicht in Wasser nicht leicht wieder auf, da die harzigen Zusätze die Hausenblase vor dem Einfluß des Wassers schützen. Zum Kitten von Glas auf Metall eignet sich der Diamantleim weniger.

Stärkekitt, Kleister, wird durch Erhitzen von Stärkemehl oder stärkemehlreichen Mehlarten mit siedendem Wasser erhalten und dient als das am häufigsten gebrauchte Klebemittel für Papier und Pappe.

Die Bereitung des Kleisters ist bekannt; die einzigen Erforderniße, um einen guten Kleister zu erhalten, sind fleißiges Umrühren beim Zusatz des siedenden Wassers, um Bildung von Klümpchen zu vermeiden, und Innehaltung einer der Siedhitze möglichst nahen Temperatur, um das vollständige Aufquellen der Stärkekörner zu erreichen. Bei Bereitung von kleineren Mengen Kleister muß deshalb nach dem Wasserzusatz, unter stetem Umrühren, bis nahe zur Siedhitze erwärmt werden, da durch Abkühlung durch die Gefäßwände die zur Kleisterbildung nöthige Temperatur sonst nicht erreicht wird. Langes Kochen schadet, ebenso wie beim Leim, der Haltbarkeit des Kleisters. Zusatz von Terpentin vermindert die Sprödigkeit des Kleisters beim Eintrocknen und macht ihn dem Wasser besser widerstehen, Zusatz von Leim vermehrt seine Bindekraft bedeutend. Zur besseren Conservirung kann man dem Kleister in den Sommermonaten antiseptisch wirkende Salze zusetzen. Die Papparbeiter gebrauchen hierzu Alaun.

Kalkkitte. Ueber die bei Bauten angewendeten Kalkkitte und über die Cemente s. **Cement, Kalk, Mörtel**.

Der gelöschte Kalk, vermischt mit Caseïn, Eiweiß oder Leim, giebt Kittmassen, die mit der Zeit eine ziemliche Härte erlangen, zum Kitten von mancherlei Gegenständen benutzt werden können, aber den gemeinsamen Fehler haben, daß sie dem Wasser sehr schlecht widerstehen.

Der Caseïn-Kalk-Kitt kann aus frischem oder auch altem Caseïn bereitet werden, immer aber muß dasselbe von Fetten möglichst frei sein.

Zur Darstellung des Kittes aus frischem Caseïn vermischt man aus abgerahmter Milch frisch coagulirtes, von den Molken durch Abpressen möglichst befreites Caseïn mit so viel gesiebtem feinpulverigen Kalkhydrat, als ausreicht, eine breiartige Masse zu bilden, die ziemlich schnell erhärtet und deshalb sogleich verbraucht werden muß.

Durch Zusatz von Hühner-Eiweiß oder Blut glaubt man diesem Kitt eine größere Haltbarkeit geben zu können. Man vermischt zu dem Zweck das aus 15 Th. abgerahmter Milch erhaltene Caseïn mit 3 Th. Hühner-Eiweiß, oder einer größeren Menge Blut und mischt gelöschten Kalk bis zur gewünschten Consistenz hinzu.

Zur Darstellung aus altem mageren Käse entfernt man die Rinde und reibt ihn in einer Reibschale mit so viel heißem Wasser gut durch, daß eine zähe terpentinartige Masse entsteht, die noch im warmen Zustande mit gelöschtem und gesiebtem Kalk zu einem weichen bildsamen Kitt verarbeitet wird und, wie jeder feucht bereitete Caseïn-Kalk-Kitt, sogleich zu verbrauchen ist.

Ein aus getrocknetem Caseïn und gepulvertem gebrannten Kalk (10 Th. Caseïn, 2 Th. Kalk) unter Zusatz von $1/_{20}$ Th. Kampher bereiteter Kitt läßt sich in einem wohlverschlossenen Glase sehr lange aufbewahren und braucht zur Anwendung nur mit der passenden Menge Wasser angerührt zu werden.

Von **R. Wagner** ist in neuester Zeit eine, schon vor 25 Jahren von **Braconnot** beschriebene, Kittart aus Caseïn wieder in Aufnahme gebracht:

Löst man aus Milch mittelst Essigsäure gefälltes Caseïn in zweifach kohlensaurem Kali oder Natron, so erhält man eine Flüssigkeit, welche im hohen Grade klebende Eigenschaften besitzt. Durch Auflösen von Caseïn in Boraxlösung entsteht eine klare Lösung von dicklicher Consistenz, welche das arabische Gummi an Klebvermögen bei Weitem übertrifft; sie ertheilt dem Papier einen glänzenden Ueberzug und wird mit Vortheil zum Aufkleben von Etiquetten, Briefmarken rc., in der Kunsttischlerei und Portefeuillearbeiterei angewendet. Wollen- und Baumwollenzeug mit Caseïn-Borax-Lösung getränkt, kann durch Gerbsäure und essig-

saure Thonerde gegerbt und in wasserdichte, fast lederähnliche Stoffe verwandelt werden. Eine Auflösung von Caseïn in Wasserglas ist als vorzüglicher Porzellankitt empfohlen.

Mit gebrannter Magnesia zusammengerührt, soll sich das Caseïn-Wasserglas, durch Bildung von kieselsaurer Magnesia, zur Darstellung von künstlichem Meerschaum eignen.

Eine Lösung von phosphorsaurem Natron nimmt weniger Caseïn auf und eignet sich deshalb weniger, als Boraxlösung und Wasserglas, zur Darstellung des Kittes.

Durch Zusätze von Sand oder Ziegelmehl läßt sich die Masse des Caseïn-Kalk-Kittes, allerdings nicht unbeschadet seiner Härte und Haltbarkeit, vermehren. Eine solche Vorschrift empfiehlt 80 Th. Sand, 15 Th. gelöschten Kalk, 4 Th. frischen Käse mit Wasser zur passenden Consistenz anzurühren.

Leimwasser (s. **Leimkitte**), Eiweißlösung und Blutwasser werden häufig als bindende Zusätze zum Kalkkitt gebraucht und Zusätze von Ziegelmehl und Eisenfeile, letztere namentlich, wenn der Kitt Stein mit Eisen verbinden soll, gegeben.

Gleiche Theile gelöschter Kalk und Ziegelmehl werden mit Ochsenblut zu einer bildsamen Masse angerührt. 4 Th. Ziegelmehl, 4 Th. gelöschter Kalk, 1 Th. Eisenfeile werden mit einer Mischung von gleichen Theilen Ochsenblut und Wasser befeuchtet.

Beide Kitte müssen frisch verbraucht werden und eignen sich gut zum Verstreichen der Fugen zwischen dem Holzwerk und den Steinen von Häusern vor dem Anstrich. Ein Zusatz von 50 Proc. fein gesiebter Steinkohlenasche zu gelöschtem Kalk soll sich zu demselben Zwecke bewähren.

Um Risse und Spalten im Holz auszufüllen, leistet ein Kitt aus 1 Th. gelöschtem Kalk, 2 Th. Roggenmehl und Leinölfirniß, in genügender Menge, gute Dienste.

Kälberhaare und Baumwolle geben den Kalkkitten einen größeren Zusammenhang.

Von Kalkkitten sei endlich noch eine Composition mit Wasserglas, bestehend aus 10 Th. Schlämmkreide, 1 Th. gebranntem Kalk, mit Wasserglas vermischt, erwähnt. Der Kitt erhärtet nur langsam, giebt aber, wenn er einmal erhärtet, durch Bildung von Kalksilicaten eine steinharte, cementähnliche Masse.

Der **Gips** ist an und für sich kein besonders gutes Material zur Darstellung von Kitten, da er weder gut an den Gegenständen haftet, noch auch eine bedeutende Härte erlangt. Man verwendet deshalb den Gips gern in Vereinigung mit verschiedenen Bindemitteln, Leimlösung, Ochsenblut, verdünnter Eiweißlösung, Milch und dünnem Stärkekleister. Schon das Befeuchten des Gipses mit verschiedenen Salzlösungen, namentlich mit Alaunlösung, giebt ihm eine größere Härte. Durch Befeuchten mit Alaunlösung, Glühen und nochmaliges Anrühren mit Alaunlösung verliert der Gips die Fähigkeit, schnell zu erhärten, wird aber nach einiger Zeit steinhart.

Als vorzüglicher **Porzellankitt** (s. denselben) dient eine Mischung von Gips und Gummi arabicum. [Zu]m Einkitten von Eisenstäben, Haspen, Klammern rührt man 3 Th. frisch gebrannten Gips und 1 Th. Eisenfeile oder Hammerschlag mit Essig an, streicht mit diesem Brei die Oeffnung aus und drückt sofort den einzukittenden Gegenstand hinein. Der Kitt erhärtet sehr schnell.

Zum Verkitten von Stein und Metall erhält man durch Vermischen von 7 Th. Gips und 1 Th. Eisenfeilspänen mit Wasser, das auf 3 Th. 1 Th. Eiweiß enthält, eine brauchbare Masse. Langsames Erhärten dieses Kittes ist zur Erreichung einer großen Haltbarkeit erforderlich.

Kitte für Glas und Porzellan. Die Kitte für Glas und Porzellan lassen sich nach **Kreutzburg** in echte und unechte Kitte eintheilen. Die unechten Kitte werden ohne Anwendung von Hitze aufgetragen und sind von verschiedenster Zusammensetzung empfohlen, die echten Kitte bestehen immer aus einem leicht schmelzbaren Glasfluß in Breiform, der wie jeder andere Kitt zwischen die Bruchflächen gebracht und nachher im Glühfeuer zu einem wirklichen Glase eingeschmolzen wird.

Ein leicht schmelzbarer derartiger Glasfluß besteht aus 4 Th. Mennige, 4 Th. gebranntem Borax und $\frac{1}{2}$ Th. Kreide; die drei Substanzen werden zusammengeschmolzen und auf einer mattgeschliffenen Glasplatte mit einem Läufer unter Zusatz von Wasser zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben.

Ein etwas schwerer schmelzbarer Glasfluß besteht aus 9 Th. Mennige, 3 Th. Feuersteinpulver und $1\frac{1}{2}$ Th. calcinirtem Borax.

Die Gegenstände müssen an den zu kittenden Flächen mit dieser, mit Wasser zu einem Brei angerührten Mischung bestrichen, der überflüssige Kitt sauber abgewischt und die Gegenstände in Muffeln einer Glühhitze, welche den Schmelzpunkt des Silbers nicht ganz erreicht, ausgesetzt werden. Bei kleineren und dünnwandigen Gegenständen kann das Schmelzen des Flusses mit dem Löthrohr geschehen.

Eine ähnliche Vorschrift ist folgende: 3 Th. Mennige, 2 Th. gereinigter Quarzsand und 3 Th. Borax werden gemischt, in einem hessischen Tiegel bei starker Hitze geschmolzen und zum Erkalten auf eine Metallplatte ausgegossen. Die erkaltete Masse wird gepulvert, geschlämmt und, mit arabischem Gummi oder Traganthschleim vermischt, zum Kitten verwendet. Mit Hülfe eines Pinsels wird der Kitt gleichmäßig aufgetragen, die Bruchstücke gut auf einander gepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet, dann in einer Muffel gebrannt. Nach dem Schmelzen des Kittes muß man den Gegenstand langsam erkalten lassen, da nur langsam erkalteter Kitt durchsichtig und klar bleibt, während schnell erkalteter Kitt undurchsichtig und rissig wird.

Vorschriften für unechte Porzellan- und Glaskitte giebt es unendlich viele.

Das **Wasserglas** steht ziemlich mit Unrecht in dem Rufe des besten Glas- und Porzellankittes, da es weder heißen Flüssigkeiten, noch auch, auf die Dauer, kalten zu widerstehen im Stande ist, dagegen widersteht es recht gut der trocknen Hitze und ist z. B. zum Kitten von Pfeifenköpfen sehr zu empfehlen. Das Kitten von Glas- und Porzellansachen geschieht am besten mit auf

30° B. concentrirtem Wasserglas; die zu kittenden Flächen werden etwas erwärmt, mit Wasserglas bestrichen und schnell an einander gepreßt. Sprünge in Glasflaschen lassen sich durch Wasserglas vortheilhaft verschließen, dabei genügt aber ein einfaches Aufstreichen nicht. Die Flaschen werden stark erwärmt, noch im heißen Zustande luftdicht verstöpselt und nun der Sprung mit Wasserglas überstrichen. Durch den im Innern der Flasche, vermittelst der Abkühlung, entstehenden luftverdünnten Raum wird das Wasserglas in die feinsten, oft unsichtbaren Risse getrieben und verschließt dieselben dauerhaft.

Ein sehr guter Porzellankitt besteht aus einem innigen Gemenge von 20 Th. des besten und auf das Allerfeinste gepulverten arabischen Gummis und 80 Th. gut gebrannten, schneeweißen, sog. Alabaster-Gipses. Dieses Gemenge rührt man auf einer matten Glasplatte mit einem Messer, unter Zusatz von Wasser, zu einem etwas steifen Brei und belegt damit in dünner Schicht die Ränder der zu kittenden Porzellan- oder Glasgegenstände, drückt sie fest an einander, läßt die Gegenstände 12 bis 24 Stunden an einem warmen Orte stehen und entfernt dann die beim Zusammendrücken aus den Fugen hervorgetriebenen Theile des Kittes. Die Haltbarkeit dieses Kittes ist vorzüglich, natürlich verträgt er aber weder eine sehr hohe Temperatur, noch Nässe.

Hat man farbige Gegenstände zu kitten, so kann man, unbeschadet der Haltbarkeit, gefärbte Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, Chromoxyd und andere Farben beimischen. Weniger haltbar als der Kitt aus Gummi arabicum und Gips ist eine Mischung von Eiweiß, Austerschalen und arabischem Gummi.

Vielfach wird zum Kitten von Glas und Porzellan die Hausenblase angewendet. Hausenblase wird in concentrirter Essigsäure gelöst und die Lösung zur Consistenz einer Gallerte abgedampft.

Hausenblase wird mit Alkohol bedeckt und bei gelinder Wärme gelöst, die Auflösung wird mit einer Lösung von 1 Th. Mastix in 3 Th. Alkohol vermischt und unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Th. Ammoniakgummi zur gehörigen Consistenz verdampft. Dieser Kitt kommt unter dem Namen türkischer Kitt in den Handel.

Kitte aus Käse und Kalk, Eiweiß und Kalk werden häufig angewendet, sie werden sehr hart, ihre Dauer ist aber keine sehr bedeutende, weil die stickstoffhaltigen, organischen Substanzen in Fäulniß übergehen und den zurückbleibenden kohlensauren Kalk auflockern.

Die gebräuchlichsten Vorschriften zur Darstellung dieser Art von Kitten sind etwa folgende:

Durch Benetzen mit Wasser zu Pulver zerfallener Kalk wird mit Eiweiß und Leim zu einem Brei angerührt.

Man kocht frischen weißen Käse so lange mit Wasser, bis er zu einer zähen Masse geworden, und rührt ungefähr ein Viertel des angewendeten Käses von zu Staub gelöschtem Kalk hinein. Hat man feine Fugen zu kitten, so nimmt man statt des Kalks Potasche.

Von Harzkitten werden vorzüglich Kitte aus Mastix, mit oder ohne Zusatz von Sandarac, ihrer Farblosigkeit und leichten Schmelzbarkeit halber, gebraucht. Man zerreibt die Harze unter Zusatz von Wasser zu einem äußerst feinen Pulver, trägt dieses auf die zu kittenden Flächen auf, läßt an einem mäßig warmen Ort das Wasser verdampfen, erwärmt dann über einer Flamme oder Kohlenfeuer bis zum Schmelzen des aufgetragenen Kittes und drückt, so lange der Kitt noch weich, die Bruchflächen kräftig an einander.

Von guter Haltbarkeit ist ferner ein Kitt aus Mastix und Terpentin.

Mastix wird vorsichtig geschmolzen, mit etwas Terpentin versetzt und in Stangen geformt. Beim Kitten werden die Bruchflächen gehörig gereinigt und über einer Flamme stark erwärmt, mit dem Kitt, der auf ihnen schmelzen muß, bestrichen und schnell an einander gedrückt.

Ein sehr guter Porzellankitt soll gebildet werden durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Schwefel, 2 Th. weißen Harzes, $\frac{1}{2}$ Th. Schellak, 1 Th. Elemi, 1 Th. Mastix mit 3 Th. Ziegelmehl. Dieser Kitt wird auf den vorher erwärmten Flächen ausgebreitet.

Vorzüglich soll sich zum Kitten von Glas und Porzellan folgende Composition eignen: Man nehme 4 Loth Stärke, 6 Loth Schlämmkreide, 2 Loth Leim, 2 Loth Terpentin und $\frac{1}{6}$ Quart Branntwein mit $\frac{1}{6}$ Quart Wasser vermischt. Von der Mischung von Branntwein und Wasser nehme man so viel, als nöthig ist, um die Stärke mit der Kreide zusammen zu einem Brei anzurühren, mit dem Rest wird der Leim gekocht und während des Kochens der Terpentin hinzugefügt.

Seltener kommen zum Kitten von Glas und Porzellan Oelkitte zur Anwendung.

Als brauchbar wird folgende Mischung empfohlen: Fein gestoßenes Ziegelpulver und schwach geglühtes Bleiweiß werden mit gekochtem Leinöl unter starkem Druck vereinigt.

Zum Kitten von Glas, wenn die Kittfuge sichtbar sein darf, wird gebraucht ein Kitt von 2 Th. Schellack, zusammengeschmolzen mit 1 Th. venetianischem Terpentin.

Zum Kitten von groben Glasgegenständen: 3 Th. Bleiglätte, 2 Th. frisch gebrannter gepulverter Kalk, 1 Th. Bolus und die nöthige Menge Leinölfirniß.

Zum Festkitten von Metallfassungen auf Glas dient ein warm aufgetragenes oder geschmolzenes Gemenge aus 8 Th. Colophonium, 2 Th. weißem Wachs, 4 Th. Englischroth (Colcothar), versetzt mit 1 Th. venetianischem Terpentin; oder Schellack, behutsam, um Ueberhitzung zu vermeiden, mit dem gleichen Gewicht feinem Bimsteinpulver versetzt.

Ein guter Kitt für Glas ist endlich der bei den Kautschuk-Kitten erwähnte Kitt aus 64 Th. Chloroform, 16 Th. Mastix und 1 Th. Kautschuk.

Kitte für Metalle. Das Kitten von Rissen in Metallflächen oder das Ausfüllen von Oeffnungen zur Herstellung eines guten Schlusses geschieht vorzüglich durch Oelkitte und ist zu diesem Zwecke ziemlich eine jede der unter Oelkitte beschriebenen Compositionen brauchbar.

Zur Verbindung von Eisen, wenn die Verbindungsstelle eine höhere Temperatur aushalten muß, dient der sogenannte Rostkitt, ein Gemenge aus 100 Th. Eisenfeilspänen, oder billiger fein zerstoßenen Bohr-

spänen von Gußeisen, und 1 Th. gepulvertem Salmiak. Der Kitt wird zum Gebrauch mit Wasser oder Essig angerührt und mit einem stumpfen Meißel in die Fugen fest eingetrieben. Die Eisenfeilspäne beginnen bald zu rosten und bilden in einigen Tagen eine ungemein fest anhaftende, steinharte Masse.

Früher hielt man einen Schwefelzusatz für nothwendig und verwandte 60 Th. Feilspäne, 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefelblumen; der Schwefel scheint jedoch vollständig entbehrlich zu sein.

Eisenfeile allein, mit Essig oder verdünnter Schwefelsäure angerührt, dient zu demselben Zwecke.

Ein Kitt aus 4 Th. Eisenfeile, 2 Th. Thon und 1 Th. gepulverten Korallenkapseln widersteht sehr gut der Glühhitze.

Ein Kitt für Destillirapparate, fette und flüchtige Oele, Seifensiedereien, Dampfapparate ꝛc. besteht aus einem gut getrockneten und dadurch plastisch gewordenen Gemenge von 2 Th. Eisenfeile, 1 Th. Lehm und der nöthigen Menge Essig. Der Kitt wird stets frisch bereitet, erhärtet schnell und widersteht Feuer und Wasser.

Zum Einkitten von Eisen in Stein gebrauchte man lange Zeit ausschließlich geschmolzenes Blei oder Schwefel. Letzterer hat sich nicht besonders bewährt, dagegen kommt in neuerer Zeit eine Mischung von Roman- und Portlandcement zur Anwendung, die vorzüglich halten soll.

Kitte für Oefen. Der gewöhnliche Kitt für eiserne Oefen ist Lehm mit Wasser angerührt. Derselbe ist für die meisten Zwecke vollständig ausreichend haltbar, kann aber durch Zusatz verschiedener Substanzen dauerhafter und cohärenter gemacht werden. Ein solcher Kitt, der sehr gut hält und keine Sprünge bekommt, besteht aus Lehm, den man mit grauem Löschpapier (am besten vorher mit Milch befeuchtet) zu einer Art Papiermaché zusammenknetet und mit etwas Kochsalz und Eisenvitriol mischt.

Lehm, Sand, Hammerschlag und Kuhhaare oder Flachsscheben geben mit Essig angerührt einen sehr harten Kitt.

Gleiche Theile von Holzasche, Eisenfeile, trocknem Thon, mit $\frac{1}{2}$ Th. Kochsalz, ebenfalls mit Essig angerührt, erfüllen denselben Zweck.

Ein sehr gut bindender Kitt wird durch Zusatz von Leim, Eiweiß oder Ochsenblut erhalten, z. B.:

Feuchter Thon 6 Th., gelöschter Kalk 1 Th., Holzasche $\frac{1}{2}$ Th., Kälberhaare $\frac{1}{4}$ Th., Ochsenblut so viel, als ausreicht, um eine plastische Masse zu bilden. Oder: Gleiche Theile Eisenfeile, Sand, Beinschwarz, gelöschter Kalk mit der nöthigen Menge Ochsenblut angerührt.

Muß der Kitt an Stellen haften, die dem Feuer stark ausgesetzt sind, so müssen organische Zusätze, als: Kälberhaare, Heede, Ochsenblut ꝛc. vermieden werden; in solchen Fällen ist ein Thonkitt mit Boraxzusatz anzuwenden. Ein solcher läßt sich darstellen aus 8 Th. trocknem Thon, 4 Th. Sand, 1 Th. gelöschtem Kalk, $\frac{1}{2}$ Th. Borax, Wasser q. s.

Endlich seien noch zwei Kitte für luftdicht schließende Ofenthüren erwähnt, bestehend aus 5 Th. Eisenfeile, 1 Th. weißem Bolus, mit der nöthigen Menge Essig angerührt. Oder: 120 Th. Eisenfeile, 2 Th. Salmiak, 8 Th. Feldspathpulver, 1 Th. Schwefelblumen, Wasser q. s.

Kitte für chemische Apparate. Zum Dichten von chemischen Apparaten leistet das Leinsamenmehl (farina lini), oder die gepulverten, von Fett durch Pressen befreiten Leinkuchen vorzügliche Dienste; das Mehl wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt aufgetragen und mit dem benetzten Finger glatt gestrichen. Haben die Apparate einen bedeutenden Druck auszuhalten, so überbindet man die Kittstelle mit feuchter Blase oder Leinwand. Ein Gemenge von 3 Th. gepulverten Leinkuchen und 2 Th. Roggenmehl soll sich noch besser eignen als reines Leinmehl.

Varrentrapp empfiehlt anstatt des Leinmehles die gepulverten Rückstände von Mandeln, aus denen das Oel abgepreßt worden. Mit Wasser oder besser Leinöl oder Kleister angerührt, geben sie eine bald erhärtende Masse, die nicht rissig wird, wenn zum Anrühren möglichst wenig Wasser verwendet wurde.

Für ähnliche Zwecke werden ferner gebraucht:

Ein Gemenge von Bohnenmehl und dünnem Stärkekleister.

Gebrannter Gips mit Stärkekleister angerieben.

Der Kitt aus gelöschtem Kalk und Leim. — Dicker Gummischleim mit Thon und Eisenfeilspänen zusammengearbeitet. — Löschpapier mit Wasser zu einem dicken Brei aufgeweicht und mit Roggenmehl und etwas Thon durchgeknetet. — Thon ist als Kitt für chemische Apparate gar nicht zu ersetzen, wenn es darauf ankommt, die Apparate in starker Glühhitze dicht zu halten. Um das Rissigwerden zu vermeiden, setzt man wohl dem Thon Kuhhaare, zerschnittene Heede oder Baumwolle zu.

Einen vorzüglichen, aber nicht feuerfesten Kitt giebt schwach gebrannter Thon, mit Leinöl zu einer recht festen Masse zusammengestoßen. Oder 2 Th. Zinkweiß, 1 Th. Braunstein, 4 Th. Thon mit Leinölfirniß zu einer knetbaren Masse angerührt.

Borax oder Soda den Thonkitten zugesetzt, bewirken, daß in der Hitze zusammengesinterte, feste Kittmassen entstehen.

Kautschuk und Gutta-Percha sind als Kitte für chemische Apparate vor Allem dort zu empfehlen, wo die Dichtung stark ätzenden Dämpfen widerstehen muß.

Geschmolzener Kautschuk allein ist das beste Material zum Dichten von Glasstöpseln (siehe Kautschukkitte).

Ein Kitt, aus 4 Th. fein zerschnittenem Kautschuk, 1 Th. Talg, 8 Th. Leinöl zusammengeschmolzen und mit weißem Bolus zu einer plastischen Masse zusammengerührt, wird von Säuredämpfen (mit Ausnahme von Flußsäure) nur schwierig angegriffen.

Scheibler's Kitt besteht aus einem geschmolzenen Gemenge von 1 Th. Wachs, 2 Th. Gutta-Percha und 3 Th. Siegellack und bewährt sich vorzüglich für den Gebrauch in Laboratorien, zum Dichten von Korken,

Einkitten von Glasröhren ꝛc. Der Kitt wird in geschmolzenem Zustande aufgetragen und seine Oberfläche, wenn es nöthig ist, mit einer heißen Messerklinge geglättet. Scheibler's Kitt wird, selbst in höherer Temperatur, nicht vollständig dünnflüssig.

Beschläge für Glas, Porzellan und eiserne Gefäße. Beschläge nennt man die Ueberzüge, welche man den Gefäßen giebt, um sie vor der directen Einwirkung des Feuers zu schützen; man wendet sie hauptsächlich bei Glasgefäßen, die auf directem Feuer stark erhitzt werden müssen, z. B. bei der Destillation der Schwefelsäure an, um das Springen, welches bei dem geringsten Temperaturwechsel unfehlbar eintreten würde, zu verhindern.

Als Materialien für Beschläge dienen meistens Thon, Lehm, Eisenfeile, Sand ꝛc., mit Kälberhaaren vermengt und mit Blut angerührt. Der Beschlag wird in dünner Schicht aufgetragen, zum Trocknen an einen warmen Ort gebracht, nach dem Trocknen neue Schichten aufgetragen, wieder getrocknet, bis der Beschlag die nöthige Stärke erreicht hat.

Im Folgenden werden die gebräuchlichsten Vorschriften zur Herstellung von Beschlägen gegeben.

10 Th. Sand, ebenso viel weißer Thon, Schebe q. s., mit Wasser angerührt.

Gleiche Theile Bolus und Ziegelmehl mit der nöthigen Menge Leinölfirniß angerührt.

Hammerschlag, Thon und frisches Blut.

10 Th. Thon, 15 Th. Ziegelmehl, 4 Th. Hammerschlag, 1 Th. Kochsalz, $^1/_4$ Th. Kälberhaare mit der nöthigen Menge Wasser gemengt und steif aufgetragen. (Zum Beschlagen von eisernen Oefen und Röhren.)

10 Th. feuerfester Thon, 1 Th. Töpferthon, 2 Th. grober Sand, $^1/_{16}$ Th. Pferdemist und die erforderliche Menge Wasser. (Beschlag für eiserne Retorten.) Zu demselben Zweck dient ein Brei aus gleichen Mengen Thon und Porzellankapselmasse bestehend.

Gleiche Theile Bolus und Ziegelmehl mit Wasserglas q. s.

Bolus, Ziegelmehl, Glaspulver, Mennige zu gleichen Theilen mit Wasserglas vermischt.

1 Th. Flußspathpulver, 2 Th. Glaspulver, Wasserglas q. s. Nach Hager (Manuale pharmaceuticum) sind die Wasserglasbeschläge sehr zu empfehlen.

Kitte für mikroskopische Präparate. Zum Aufkitten der Deckgläschen bei Herstellung mikroskopischer Präparate dient jeder Lack, der schnell eintrocknet und nach dem Eintrocknen weder spröde wird, noch weich und klebrig bleibt.

Eine weingeistige Lösung von Schellack giebt einen guten Verschluß, hat aber den Nachtheil, daß sie, freilich oft erst über Jahr und Tag, spröde wird und abspringt.

Geschmolzener Kautschuk, früher von Schleiden empfohlen, ist ganz unbrauchbar, weil er sich hin und her zieht und allmälig die Aufbewahrungsflüssigkeit verdrängt.

Guter Asphaltlack gehört zu den besten Verschlußmitteln, doch muß man die Sorte vor der Anwendung auf ihre Eigenschaften prüfen, da nicht jeder Asphaltlack brauchbar ist.

Von Schacht (s. dessen Mikroskop) wird ein Spirituslack unter dem Namen schwarzer Maskenlack Nr. 3 (von Beseler, Berlin Schützenstraße 66, käuflich) als vorzüglich geeignet empfohlen. Dieser schwarze Maskenlack trocknet schnell, klebt nicht, wenn er einmal fest geworden, und bekommt auch keine Risse.

Zur Aufbewahrung der mikroskopischen Präparate wird die Glastafel, welche dieselben aufnehmen soll, auf das Sorgfältigste gereinigt und getrocknet; darauf werden auf ihr zwei parallel neben einander verlaufende, etwa zwei Linien breite Streifen des schwarzen Maskenlacks gezogen, deren Entfernung von einander sich nach der Größe des anzuwendenden Deckglases richtet. Diese beiden Lackstreifen müssen, bevor man das Präparat auf die Glastafel überträgt, mindestens halbtrocken sein. Ist das Präparat sehr dünn, so genügt ein einmaliges, nicht zu dickes Auftragen der Lackstreifen; ist es sehr dick und muß jeder Druck sorgfältig vermieden werden, so ist ein mehrmaliges Auftragen des Lacks auf die bereits getrocknete Fläche erforderlich. Nach dem Zurechtlegen des Präparats in der Aufbewahrungsflüssigkeit bringt man nun das gereinigte und trockne Deckgläschen auf die noch klebenden Lackstreifen, drückt dasselbe leise auf, entfernt mit einem reinen trocknen Pinsel oder mit weißem Löschpapier die verdrängte Aufbewahrungsflüssigkeit und verstreicht, wenn Alles in Ordnung, zuerst die beiden offenen Ränder des Deckgläschens mit einem dickeren Lack derselben Art, wie man ihn durch vorsichtiges Abdunsten des Alkohols leicht erhält. Verwendet man den weniger eingedickten Maskenlack, so kann unter Umständen etwas desselben unter das Deckglas treten und die Aufbewahrungsflüssigkeit trüben. Zuletzt werden auch die beiden anderen auf den Lackstreifen ruhenden Ränder des Deckglases mit dem dickeren Lack verstrichen.

Sonstige Kitte. Aufsehen erregte durch viele vortreffliche Eigenschaften Sorel's Kitt aus Zinkoxyd und Chlorzinklösung.

Durch Einrühren von Zinkoxyd in eine concentrirte Lösung von Chlorzink bildet sich eine steinharte Masse, bestehend aus einer basischen Chlorverbindung des Zink, dem Zinkoxychlorür. Die Masse wird um so härter, je schwerer und dichter das Zinkoxyd und je concentrirter die Chlorzinklösung ist. Das Gemenge von Chlorzink und Zinkoxyd läßt sich wie Gips ausgießen und füllt die Formen sehr scharf aus; Frostkälte, Feuchtigkeit, siedendes Wasser sind ohne Einwirkung, von verdünnten Säuren wird der Kitt nur wenig angegriffen. Wohlfeiler wird er durch Beimengen von Eisenfeile, Schwefelkies, Marmor, Granit oder anderen harten Steinen; weiche Substanzen, wie Kreide, Ockerarten ꝛc. eignen sich zu diesem Zwecke durchaus nicht.

Sorel verwendet die geschlämmten Rückstände von der Zinkweißfabrikation oder glüht Zinkoxyd in starkem Feuer. Die Chlorzinklösung besitzt eine Concentration von 50 bis 60° B. Durch Auflösen von 3 Proc. Borax oder Salmiak in der Chlorzinklösung soll die Masse besser und schneller erhärten.

Böttger hält den Zusatz von Salmiak oder Borax für vollkommen überflüssig.

Der Chlorzink-Zinkoxyd-Kitt eignet sich vorzüglich zum Einkitten von Eisen oder anderen Metallen in Stein. Durch Bestreichen von Papier mit Zinkweiß (Zinkoxyd) und nachheriges Ueberpinseln mit Chlorzinklösung entsteht eine pergamentähnliche Masse, auf der sich gut mit Bleistift schreiben läßt.

Auch als Zahnkitt ist Sorel's Masse mit Erfolg verwendet. Zur Erreichung einer größeren Härte ist hierbei ein Zusatz von Glaspulver erforderlich. Das beste Verhältniß ist folgendes: 1 Gewichtstheil äußerst feines, am besten geschlämmtes Glaspulver wird mit 3 Gewichtstheilen Zinkoxyd, das frei von Kohlensäure sein muß, innig gemengt, mit einer Zinkchloridlösung von 1,5 bis 1,6 spec. Gew. zu einem dünnen Brei angerührt und in den hohlen Zahn gestrichen. Um das Erhärten zu verlangsamen und um Zeit zu gewinnen, die Masse in den Zahn zu bringen, soll der von Böttger verworfene Zusatz von 1 Th. Borax auf 50 Th. Zinkchlorid nicht überflüssig sein. Da die Zähne niemals eine ganz weiße Farbe besitzen, so ist, für die Anwendung als Zahnkitt, ein Zusatz von färbenden Metalloxyden erforderlich.

Helle Zahnfarbe: 1 Gran Ockererde und 1 Gran Bernstein, fein gepulvert, werden mit 1 Unze Zinkoxyd genau gemischt.

Zahnfarbe von mittlerem Farbenton: 1 Gran Braunstein, 3 Gran Ockererde auf 1 Unze Zinkoxyd.

Dunklere Zahnfarbe: 1 Gran Braunstein, 5 Gran Ockererde und 1 Unze Zinkoxyd.

Zur Nachahmung des Zahnschmelzes giebt man dem Kitt einen Ueberzug von Wasserglas.

Kubel befeuchtet Zinkoxyd mit Salpetersäure in einem hessischen Tiegel und glüht. Das so erhaltene sehr harte und dichte Zinkoxyd wird fein zerrieben und mit Zinkchlorid von 1,9 bis 2,0 spec. Gew. zu einer knetbaren Masse angerührt, die in wenigen Minuten vollständig erhärtet und sich durch große Haltbarkeit auszeichnet.

M. Märcker.

Knochenkohle.

Knochenkohle. Knochenkohle, Knochenschwarz, Beinschwarz, Spodium nennt man das durch Verkohlung der Knochen erhaltene Präparat, welches durch seine entfärbenden und absorbirenden Eigenschaften für die Gewinnung des Zuckers unentbehrlich ist.

Zusammensetzung der Knochen. Die Knochen bestehen, abgesehen von einem Fettgehalt von 10 bis 12 Proc., aus 20 bis 30 Proc. organischer Substanz und 70 bis 80 Proc. Mineralbestandtheilen — Knochenerde.

Die organische Substanz der Knochen ist zum größten Theil aus leimgebendem Gewebe gebildet und bleibt beim Digeriren der Knochen mit Salzsäure als knorplige, durchscheinende, biegsame und elastische Masse, welche getrocknet ganz dem Horn gleicht, in der ursprünglichen Form der Knochen zurück. Die Zusammensetzung dieses Knochenknorpels (vom Ochsen) ergiebt sich aus einer Analyse von v. Bibra:

Kohlenstoff	50,1
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	18,4
Schwefel	0,2
Sauerstoff	24,2
	100,0

Knorpelsubstanz und Leim sind in ihrer Zusammensetzung identisch, wie folgende Mittelzahlen, aus den von Mulder, Scherer und Gondoever mit Leim angestellten Analysen abgeleitet, zeigen:

Kohlenstoff	50,4
Wasserstoff	6,8
Stickstoff	18,3
Sauerstoff, Schwefel	24,5
	100,0

Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich auch bekanntlich der Knochenknorpel in Leim.

Die Knochenerde (d. h. die anorganischen Bestandtheile der Knochen) besteht zum größten Theil aus phosphorsaurem Kalk und bildet 70 bis 80 Proc. der Knochen. Am reichsten daran sind die Vogelknochen (75 bis 85 Proc.), ärmer die Knochen der Säugethiere (60 bis 70 Proc.), außerordentlich schwankend in ihrer Zusammensetzung die Knochen der Amphibien und Fische, sie enthalten 21 bis 57 Proc. Knochenerde.

Außer dem phosphorsauren Kalk enthalten die Knochen in geringerer Menge phosphorsaure Magnesia, kohlensauren Kalk und Fluorcalcium.

Der Gehalt der verschiedenen Knochen derselben Individuen an anorganischen Bestandtheilen ist keineswegs gleichmäßig, die compacten Knochen sind reicher daran als die porösen. Einen geringeren Einfluß, als man früher anzunehmen geneigt war, scheint das Alter der Individuen auf die Zusammensetzung der Knochen auszuüben.

Von den zahlreichen Knochenanalysen mögen nur folgende drei hier Platz finden:

	1.	2.	3.
Kohlensäure	3,8	3,1	3,1
Phosphorsäure	28,1	27,9	29,6
Kalk	36,8	37,5	40,0
Magnesia	0,6	1,0	0,7
Organische Substanzen} Fluor }	30,7	30,6	26,6
	100,0	100,0	100,0

1 Menschenknochen. 2 Femur von Ochsen. 3 Femur von Hammeln.

Der normale Gehalt der Knochen an Fluorcalcium beträgt 1 bis 2 Proc.; in fossilen Knochen ist derselbe jedoch bei weitem höher und steigt bis 16 Proc. der Knochenasche. Auch die Zähne sind reicher an Fluorcalcium, als die Knochen, sie enthalten 2 bis 5,5 Proc.

Die in der Knochenasche gefundenen Chlorverbindungen, schwefelsauren Salze und phosphorsauren Alkalien rühren nicht von der eigentlichen Knochenmasse, sondern von den, die Knochen nach allen Richtungen hin durchziehenden Blutgefäßen und ihrem Inhalte her. Ebenso ist die eigentliche Knochenmasse frei von Eisen.

Die Knochenasche erhält man am besten durch Glühen der Knochen bei Luftzutritt; in der durch Glühen gewonnenen Knochenasche ist jedoch immer Schwefelsäure, meist an CaO gebunden, nachzuweisen, welche, in der Knochenmasse nicht vorkommend, aus dem Schwefel der Knorpelsubstanz gebildet wird. Ohne Anwendung von Glühhitze lassen sich die Knochen durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge im Papinianischen Topf von organischer Substanz vollständig befreien.

Zusammensetzung der Knochenkohle. Erhitzt man die Knochen bei Luftabschluß, so verlieren sie den bei weitem größten Theil ihrer verbrennlichen Bestandtheile in Form von kohlensaurem Ammoniak, Wasser, Cyan, Schwefelammonium und einer Anzahl von organischen Basen (Aethylamin, Pyridin, Picolin rc.); es bleibt zurück, unter Beibehaltung der Structur der Knochen, die Knochenkohle, eine sehr poröse Substanz, bestehend aus 7,5 bis 10,5 Proc. Kohlenstoff, innig gemengt mit 89,5 bis 92,5 Proc. Knochenerde. Die organische Substanz der Knochenkohle ist indessen nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält außer geringen Mengen Wasserstoff stets eine gewisse Menge Stickstoff, welcher nur durch vollständige Verbrennung der Kohle entfernt werden kann. Von Weiler ist außerdem in der frisch geglühten Kohle Cyancalcium als niemals fehlender Bestandtheil nachgewiesen.

Die Knochenkohle ist in ihrer Zusammensetzung sehr schwankend, je nach dem Material, aus welchem sie gerade dargestellt wurde. Es würde daher unnütz sein, zahlreiche Analysen aufzuführen, und mögen nachstehende zwei, von Renner veröffentlichte, als der mittleren Zusammensetzung entsprechend, genügen.

	1.	2.
Kohlenstoff	9,6	9,7
Schwefelsaurer Kalk	0,2	0,3
Kohlensaurer Kalk	8,6	7,8
Phosphorsaurer Kalk	78,3	77,9
Phosphorsaure Magnesia	1,3	1,3
Chlornatrium	0,5	0,5
Silicate, Sand	0,8	0,8
Eisenoxydoxydul	0,2	0,3
Alkalien, Schwefel, organ. Reste rc.	0,5	1,4
	100,0	100,0

Die normale Menge von kohlensaurem Kalk in der Knochenkohle ist nicht constant, gewöhnlich schwankt sie zwischen 6 bis 8 Proc. Weiler fand indessen selbst bis 11,4 Proc.

Eigenschaften der Knochenkohle. Die Knochenkohle besitzt in bei weitem höherem Grade, als die gewöhnliche vegetabilische Kohle, die Eigenthümlichkeit, gewisse Stoffe, namentlich Farbstoffe und Salze, aus ihren Lösungen auf sich niederzuschlagen. Die Energie, mit welcher sie die erwähnten Stoffe absorbirt, ist eine sehr große, trotz des verhältnißmäßig geringen Kohlenstoffgehalts, und zwar deshalb, weil die Knochenkohle noch vollständig die Structur der Knochen, mithin auch deren außerordentliche Porosität besitzt. Die anorganischen Bestandtheile bilden, so zu sagen, das Skelett, auf dem sich in unzähligen feinen Canälchen der Kohlenstoff abgelagert vorfindet und den zu absorbirenden Stoffen in ungeheurer Oberfläche dargeboten wird. Knapp berechnet eine Vertheilung des Kohlenstoffs in der Knochenkohle derart, daß 1 Cubikfuß Knochenkohle mindestens 1000 Quadratfuß Oberfläche darbietet.

Historisches über die Knochenkohle. Die entfärbenden und absorbirenden Eigenschaften der vegetabilischen Kohle waren schon im vorigen Jahrhundert (Löwitz 1790) bekannt, aber erst im Jahre 1811 zeigte Figuier, daß die Wirkung der Knochenkohle eine viel raschere, energischere und sicherere sei. Auf Derosne's, Payen's und Pluvier's Empfehlungen fand sie denn auch sehr bald allgemeine Verwendung in der Zuckerfabrikation.

Knochenkohlenpulver. Man gebrauchte anfangs die Knochenkohle in pulveriger Form zum Raffiniren des Zuckers, versetzte den Syrup beim Eindampfen mit dem Pulver und filtrirte nach gehöriger Concentration und Klärung mit Rindsblut durch Beutelfilter. Es hatte dieses Verfahren bedeutende Nachtheile an sich. Trotz einer sorgfältigen Klärung der Zuckersäfte vor dem Abfiltriren der Kohle war es nicht möglich, die allerfeinsten suspendirten Kohlenpartikelchen zu entfernen; dieselben gingen in die Säfte über und gaben dem Zucker beim Krystallisiren eine unansehnliche, graue Farbe. Der Rückstand in den Beutelfiltern hielt ferner eine bedeutende Menge Zucker zurück, dessen Wiedergewinnung durch wiederholtes Auswaschen eine umständliche Operation war. Die Kosten des Verfahrens waren bedeutende dadurch, daß sich die pulverige Kohle nicht wieder beleben ließ und nur als Düngmittel gebraucht werden konnte, und endlich war die angestrebte Entfärbung eine sehr unvollkommene, da man nur einen geringen Procentsatz (3 bis 5 Proc. des Zuckers) verwenden durfte, wenn man nicht zu große Zuckermengen im Schlamm sitzen lassen wollte.

Gekörnte Kohle. Die Unentbehrlichkeit der Knochenkohle für die Reinigung des Zuckers datirt erst seit Dumont's Anwendung der Kohle in gekörntem Zustande, in feststehenden metallenen Filtern (1828), und seit der Entdeckung desselben Technikers, daß sich diese gekörnte Kohle, wenn sie zum Entfärben der Zuckersäfte untauglich geworden, fast beliebig oft wieder

in einen brauchbaren Zustand zurückversetzen, „wiederbeleben" lasse. Es war durch Dumont's Entdeckung möglich geworden, eine größere Menge Kohle zum Reinigen der Zuckersäfte zu verwenden, da man dieselbe nicht nach dem jedesmaligen Gebrauche wegzuwerfen brauchte.

Wirkungsart der Knochenkohle. Die Wirkung der Knochenkohle wird in den meisten Fällen als eine Flächenanziehung erklärt; der allgemeine Einfluß, welchen sie auf eine Menge der verschiedensten organischen und anorganischen Stoffe ausübt, giebt auch wirklich dem Schluß, ihre Wirkung hänge von rein mechanischen oder physikalischen Ursachen ab, eine große Berechtigung. Dagegen sprechen aber verschiedene Thatsachen, welche ebenso sehr zur Annahme einer gleichzeitigen chemischen Anziehung führen. So der Versuch von Bussy: Wird eine Lösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure (Indigschwefelsäure) mit Wasser verdünnt und Thierkohle in reichlicher Menge hinzugesetzt, so wird die Lösung bald vollständig entfärbt werden. Beim wiederholten Waschen mit Wasser wird nun nicht eine Spur Farbstoff ausgezogen, dagegen enthalten die Waschwasser reichliche Mengen von freier Schwefelsäure, ein Beweis, daß die Verwandtschaft der Kohle zum Indigo die Verbindung von Schwefelsäure und Indigo zu trennen im Stande war. Behandelt man nun die Kohle mit Kali, Natron oder Ammoniak, so wird ihr sehr schnell der Farbstoff entzogen und die über der Kohle stehende Flüssigkeit erhält die blaue Farbe in der früheren Intensität wieder. Die Thierkohle scheint also in diesem Falle die Rolle einer schwachen Basis gespielt zu haben.

Die absorbirenden Wirkungen der Knochenkohle werden einzig und allein durch den in ihr enthaltenen Kohlenstoff bedingt und es ist immer die Größe der Oberfläche desselben, welche den Grad der absorbirenden Kraft der Kohle bedingt. Die aus reinen organischen Stoffen dargestellte dichte Glanzkohle besitzt so gut wie gar keine entfärbende Kraft, ebenso wie eine aus vorher nicht gehörig entfetteten Knochen gewonnene dichte, glänzende Kohle nur in sehr geringem Maße entfärbt, trotzdem, daß diese Kohle einen bedeutend höheren Kohlenstoffgehalt besitzt, als eine kräftig wirkende normale Kohle. Die Glanzkohle verstopft nämlich die zahlreichen Poren und Canäle der Knochenkohle und vermindert ihre Oberfläche, sie bildet, so zu sagen, um die Knochenkohle eine Art von Firniß, welcher ihre Wirkung verhindert. Der beste Beweis, daß nur dem Kohlenstoff durch seine feinste Vertheilung die absorbirenden Wirkungen der Knochenkohle zu verdanken sind, ist der, daß man im Stande ist, durch reinen Kohlenstoff, wenn er in derselben oder größeren Vertheilung als in der Knochenkohle sich befindet, dieselben, oder noch bedeutendere absorbirende Wirkungen auszuüben. So erhält man z. B. durch Calcination einer Mischung von Kali und thierischen Stoffen bei der Berlinerblau-Fabrikation ein Gemenge von Kohle und Kalisalzen; laugt man dieses Gemenge mit Wasser aus, so hinterbleibt eine Kohle in außerordentlich zarter und einer Vertheilung, deren absorbirende Kraft diejenige der rohen Knochenkohle um das 10-fache übertrifft. Das Verhalten der Blutkohle, dem oben beschriebenen vollkommen analog, ist schon lange bekannt; die Blutkohle, durch Glühen von Blut für sich dargestellt, besitzt nur sehr schwach entfärbende Eigenschaften, während eine Kohle, durch Glühen von Blut mit Kali oder Natron gewonnen, nach dem Ausziehen mit Wasser, die bestmöglichen Wirkungen ausübt.

Zu eigenthümlichen Resultaten führten die vergleichenden Versuche von Bussy, angestellt mit gewöhnlicher Knochenkohle und mit Knochenkohle, durch Extraction mit Salzsäure von anorganischen Stoffen befreit. Die Knochenkohle enthält im Durchschnitt 10 Proc. Kohlenstoff, es müßten also 100 Th. von reinem Kohlenstoff aus der Knochenkohle dieselbe Wirkung ausüben, als 1000 Th. der rohen Kohle, welche gerade 100 Th. Kohlenstoff repräsentiren. Dem ist jedoch nicht so; durch 100 Th. reiner Thierkohle gelang es Bussy niemals, eine größere entfärbende Wirkung zu erzielen, als durch 300 Th. der rohen Kohle.

Eine Erklärung dieser Erscheinung läßt sich nur in einer Verringerung der wirksamen Oberfläche finden. Durch die Extraction mit Salzsäure wird die poröse Structur der Kohle zerstört, die Kohlenstoffatome näher an einander gerückt.

Einfluß der Vertheilung der Kohle auf die entfärbende Kraft. Da die Wirkung der Kohle abhängig ist von der Größe ihrer Oberfläche, so übt die Vertheilung der Knochenkohle einen großen Einfluß auf ihre entfärbende Kraft aus.

Unter gleichen Verhältnissen entfärbten 100 Th. Knochenkohle:

Fein zerrieben	170	Vol. Indigolösung.
In Grieskörnung	150	„ „
„ Linsenkörnung	130	„ „
„ Kaffeebohnenkörnung	110	„ „

Die wiederbelebte Knochenkohle besaß immer eine geringere, wenngleich sehr verschiedene entfärbende Kraft, als die frische Kohle gleicher Körnung.

Wenn man das Entfärbungsvermögen der frischen Kohle = 100 setzt, so wurde ein Entfärbungsvermögen bei wiederbelebter Kohle beobachtet im höchsten Falle von 78, im niedrigsten von 20.

Einfluß von Ammoniak auf die entfärbende Kraft. Auf die entfärbende Kraft der Kohle übt das in ihren Poren condensirte Ammoniak-Gas einen sehr bedeutend nachtheiligen Einfluß. Bei Versuchen gebrauchte Bentzke von ammoniakhaltiger Kohle mindestens die doppelte Menge als von ammoniakfreier. Da die Knochenkohle bei ihrer Darstellung stets in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon befindlich ist und dasselbe beim Erkalten auf sich niederschlägt, so kann eine vollständig normale, gute Kohle eine viel geringere Entfärbungskraft besitzen, als selbst eine gebrauchte, wiederbelebte. Dem Uebelstand ist nach Bentzke durch Neutralisation des kohlensauren Ammons mit Salzsäure abzuhelfen. Eine saure Kohle zu bekommen, braucht man nicht zu befürchten, da neue Kohle stets eine hinreichende Menge kohlensauren Kalks besitzt, um die Säure zu neutralisiren. Als Maximum

der anzuwendenden Säure bezeichnet Wentzke 1/10 Proc. der Knochenkohle.

Vergleichung des Entfärbungsvermögens verschiedener Kohlen. Ueber das Entfärbungsvermögen von Kohlen, die auf die verschiedenste Art dargestellt waren, liegen ausführliche Versuchsreihen von Bussy vor, deren Resultate sich in folgender Tabelle zusammengestellt finden:

Arten der Kohle.	Gewicht.	Zerstörte Indigoprobe.	Zerstörte Syrupprobe.	Relative entfärbende Wirkung auf eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure.	Relative entfärbende Wirkung auf Syrup.
	Grammen.	Litres.			
Mit kohlensaurem Kali geglühtes Blut	1	1,60	0,18	50	20
Mit Kreide geglühtes Blut	1	0,57	0,10	18	11
Mit phosphorsaurem Kalk geglühtes Blut	1	0,38	0,9	12	10
Mit kohlensaurem Kali geglühter Leim	1	1,15	0,14	36	15,5
Mit kohlensaurem Kali geglühtes Eiweiß	1	1,08	0,14	34	15,5
Mit kohlensaurem Kali geglühtes Stärkemehl	1	0,34	0,08	10,6	8,8
Kohle vom Glühen des essigsauren Kalis	1	0,18	0,04	5,6	4,4
Kohle vom Glühen des kohlensauren Natrons	1	0,38	0,08	12	8,8
Nicht ausgeglühter Kienruß	1	0,128	0,03	4	3,3
Mit kohlensaurem Kali geglühter Kienruß	1	0,55	0,09	15,2	10,6
Mit Chlorwasserstoffsäure behandelte und dann mit kohlensaurem Kali geglühte Knochenkohle	1	1,45	0,18	45	20
Mit Chlorwasserstoffsäure behandelte Knochenkohle	1	0,06	0,015	1,87	1,6
Mit phosphorsaurem Kalk geglühtes Oel	1	0,064	0,017	2	1,9
Gewöhnliche Knochenkohle	1	0,032	0,009	1	1

Es lassen sich aus diesen Zahlen die Schlüsse ziehen, daß das relative Entfärbungsvermögen verschiedener Kohlenarten für verschiedene Stoffe, also bei Bussy's Versuchen für Indigo und Syrup, fast niemals dasselbe ist, ferner, daß das Entfärbungsvermögen jeder Art von Kohle eigen ist, selbst der aus kohlensaurem Natron dargestellten, vollkommen reinen Kohle, und endlich, daß jede Art von Kohle ein der Knochenkohle gleiches Entfärbungsvermögen erreichen kann, vorausgesetzt, daß sie sich in einem ihr gleichen Zustande der Vertheilung befindet. Die Größe des Attractionsvermögens einer jeden Kohle ist abhängig von der Größe der Vertheilung des Kohlenstoffs in derselben und von der Größe der Berührungsfläche, welche der Kohlenstoff darbietet.

Absorbirende Kraft der Knochenkohle für Wasserdampf. Eine besonders stark absorbirende Kraft besitzt die Knochenkohle für Wasser und für Wasserdampf; sie ist in Folge ihrer Porosität eine der hygroskopischsten Substanzen. Die normale Knochenkohle enthält 8 bis 10 Proc. Wasserdampf in ihren Poren verdichtet. Ueber die Schnelligkeit, mit welcher die Knochenkohle Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, liegen Versuche von Marx vor:

			1.	2.	
Gewichtszunahme nach	5	Minuten	0,105	0,209	Proc.
„ „	10	„	0,210	0,419	„
„ „	15	„	0,315	0,605	„
„ „	30	„	0,473	0,884	„
„ „	60	„	0,753	1,187	„
„ „	90	„	0,920	1,326	„

1 war eine frische, 2 eine in der Zuckerfabrikation gebrauchte wiederbelebte Kohle. Auffallend ist, daß die frische ungebrauchte Kohle weniger lebhaft Feuchtigkeit anzog, als die gebrauchte. Wahrscheinlich ist jedoch dieser Umstand auf Rechnung eines Chlorcalcium- oder Aetzkalkgehalts zu schreiben, von denen ersteres durch mangelhaftes Waschen nach dem Entkalken mit Salzsäure in der Kohle zurückbleiben, letzterer beim Glühen der Kohle aus dem kohlensauren Kalk, welchen die gebrauchte Kohle immer in bedeutend größerer Menge enthält, entstehen konnte.

Ein Zeichen für die Lebhaftigkeit, mit welcher die Knochenkohle Wasser absorbirt, ist die eintretende bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man frisch gebrannte grobkörnige Knochenkohle mit 5 bis 7 Proc. Wasser benetzt und in Haufen schüttet. Die Temperaturerhöhung im Innern der Haufen kann unter Umständen eine so lebhafte sein, daß sie zur Entzündung und zum theilweisen Weißbrennen der Kohle führt. Der Ursprung einer Anzahl von Feuersbrünsten in Zuckerfabriken muß auf diese Eigenschaft der Kohle zurückgeführt werden; es ist constatirt, daß in mehreren Fällen, durch Verschütten von Wasser im Lagerraum der Knochenkohle, sich diese entzündet und dem Gebälk das Feuer mitgetheilt hatte, daß in anderen Fällen zwar ein größeres Unglück verhütet, aber die Kohle total verdorben war. Zuweilen entzündete sich die frisch gebrannte Kohle indessen auch ohne jeden bemerkbaren Grund, namentlich wenn sie in Haufen von bedeutender Größe aufbewahrt wurde; der Grund dieser Entzündung ist natürlich auch in der Absorption von Wasserdampf oder Gasen zu suchen, und Vorsicht beim Aufbewahren der frisch gebrannten Kohle nicht genug anzurathen.

Absorbirende Kraft für Zucker. Das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für Zucker ist vielfach in Frage gestellt, nach Versuchen von Wentzke absorbirt jedoch die Knochenkohle nicht allein Zucker

aus seiner Lösung, sondern hält denselben auch hartnäckig zurück.

Läßt man eine Zuckerlösung auf befeuchtete Knochenkohle einwirken, so scheidet dieselbe bedeutende Mengen von dem Wasser, was sie bereits in ihren Poren condensirt enthielt, aus und nimmt dafür vorzugsweise Zucker aus der sie umgebenden Lösung auf, während das von der Kohle ausgeschiedene Wasser jene verdünnt.

Wenn man feinkörnige, von allem Pulverigen befreite frische Kohle in großen Massen und in, gegen Abkühlung möglichst geschützten Gefäßen mit beinahe siedendem Wasser auswäscht, dann dem Wasser eine concentrirte Rohrzuckerlösung folgen läßt, so wird das Wasser mit Leichtigkeit verdrängt; hat nun die Zuckerlösung gleichfalls eine Temperatur von 85 bis 95° C., so erfolgt, in Folge der Absorption von Zucker durch die Kohle, eine so ansehnliche Temperaturerhöhung, die sich in den Poren der Kohle auf wenigstens 210° C. steigern muß, daß der Zucker in Caramel verwandelt wird; es entwickelt sich durch Ausscheidung von Bestandtheilen des Wassers aus dem Zucker plötzlich, nebst einigen anderen gasförmigen Producten, Wasserdampf in Masse und eine Explosion ist die nothwendige Folge.

Hält man die Temperatur der Zuckerlösung niedriger, so erfolgt keine Zersetzung des Zuckers und nur eine bedeutende Temperaturerhöhung der abfließenden Zuckerlösung zeugt von der Verdichtung desselben in den Poren der Kohle.

Absorbirende Kraft für Mineralstoffe. Die absorbirende Kraft der Kohle beschränkt sich indessen nicht allein auf Gasarten, Wasserdampf und organische Stoffe, sondern erstreckt sich auch auf anorganische Stoffe der allerverschiedensten Art.

Graham's Untersuchungen, die ersten über diesen Gegenstand, ergeben, daß die Kohle den Kalk aus dem Kalkwasser vollständig auszieht und die Metalloxyde, besonders die der schweren Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze ausfällt. Wie bedeutend die absorbirende Kraft war, erkannte Graham daran, daß dieselbe im Stande war, die Verwandtschaftskraft zu überwinden und chemische Verbindungen zu trennen. So wurde durch die Knochenkohle aus einer Jodkaliumlösung, bei Graham's Versuchen, Jod abgeschieden.

Fernere Untersuchungen über die absorbirende Kraft der Kohle für Salze der schweren Metalle sind von Chevallier veröffentlicht. Neutrales essigsaures und salpetersaures Blei wird von der Kohle vollständig aufgenommen, man mag sie im gewaschenen oder ungewaschenen Zustande verwenden; die Absorption von essigsaurem Blei geschieht jedoch bei weitem lebhafter und schneller als die von salpetersaurem. Die Absorption geht bei gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich langsam vor sich und dauert bei Anwendung von 1 bis 10 Th. Kohle auf 1 Th. des Salzes etwa ein oder zwei Tage, während sie in der Siedhitze in zwei bis fünf Minuten beendet ist.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führten die Untersuchungen von Weppen; es wurden sehr lebhaft absorbirt folgende Metallsalze: die schwefelsauren Salze von Kupfer, Zink, Chrom und Eisen, ferner die salpetersauren Salze von Nickel, Silber, Kobalt, Quecksilber, sodann essigsaures Blei, weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein), Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und essigsaures Eisen.

Die Wirkung der Kohle auf diese Metallsalze kann auf drei verschiedene Arten geschehen. Entweder es wird das Salz unverändert von der Kohle aufgenommen, oder es wird aus der Lösung des Salzes ein Oxyd auf der Kohle niedergeschlagen, oder endlich dieses Oxyd wird in den Poren der Kohle zu Metall reducirt.

Antimonsäure und Wolframsäure werden aus ihren Kali- oder Ammoniaksalzen niedergeschlagen, dagegen übt die Kohle keine zersetzende Wirkung auf die sonst so analog sich verhaltenden Alkalisalze der Arsen- und arsenigen Säure aus. Die Salze mit alkalischer Basis werden im Allgemeinen mit geringerer Energie absorbirt als die Salze der Erdalkalien, von denen hauptsächlich die Kalksalze besonders lebhaft aufgenommen werden.

Absorption von Kalk. Es ist dieses Verhalten der Knochenkohle gegen den Kalk von ganz besonderer Wichtigkeit für den Zuckerfabrikanten. In den Scheidepfannen werden dem Safte, besonders in Fabriken, wo nach dem Jelliner'schen Verfahren gearbeitet wird, ziemlich bedeutende Ueberschüsse von Aetzkalk hinzugefügt, die beim Krystallisiren des Zuckers einen hindernden Einfluß ausüben würden, wenn man nicht in der Knochenkohle ein vorzügliches Mittel besäße, diesen Kalkgehalt vor dem Krystallisirungsproceß zu entfernen.

Die Bedingungen der Absorption des Kalks durch die Kohle sind zuerst von Schatten studirt. Derselbe fand, daß Kalk, gleichgültig, ob in Wasser gelöst oder in Form von Zuckerkalk, lebhaft aufgenommen wurde. Eine mäßig erhöhte Temperatur ist der Absorption günstig; so wurde bei einer Temperatur von 75° C. in dem Verhältniß von 4 : 3 mehr Kalk aufgenommen, als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Absorption geschieht im Anfang am energischsten, in der ersten halben Stunde wurde die Hälfte des in 24 Stunden aufgenommenen Kalkquantums von der Kohle absorbirt. Wurde bei einem Versuche die einfache und die doppelte Menge Kalkwasser mit der gleichen Kohlenmenge behandelt, so wurde aus der doppelten Menge in der gleichen Zeit die $1\frac{1}{2}$-fache Menge Kalk absorbirt. Bei einer Quantität Kohle, welche wiederholt mit Kalkwasser behandelt, zwischen jeder Operation gewaschen und getrocknet war, verminderte sich die Absorptionskraft in dem Maße, als sie mit Kalk beladen wurde. Beim elften Male der Behandlung absorbirte z. B. die Kohle nur den 32. Theil der zuerst aufgenommenen Kalkmenge.

Die Form, in welcher der Kalk aus den Zuckersäften von der Kohle absorbirt wird, ist noch Gegenstand des lebhaften Streites. Früher galt allgemein die Ansicht, die Kohle absorbire den Kalk, in Folge einer reinen Flächenwirkung, in Form von Aetzkalk, dann war man der Ansicht, die Kohle nehme den Kalk nicht als reinen Aetzkalk, sondern in Verbindung mit kohlensaurem Kalk als basisch kohlensauren Kalk auf. Beiden Ansichten widerspricht Anthon; derselbe hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu beweisen, die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Kalk beruhe nicht auf einer Flächenanziehung, sondern habe ihren

Grund in der von der porösen Kohle absorbirten Kohlensäure, welche den Kalk aus seiner Lösung als unlöslichen kohlensauren Kalk auf der Kohle fixire.

Kurz zusammengefaßt folgert Anthon aus seinen Versuchen, die mit gewöhnlicher Knochenkohle und mit Knochenkohle, befreit von allen erdigen Bestandtheilen, angestellt wurden, Folgendes. (Als Absorptionsflüssigkeit hatte eine Lösung von Zuckerkalk gedient, die mit den Kohlen bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt war. Ueber die speciellen Versuche verweisen wir auf die Abhandlung Anthon's, Zeitschr. d. Ver. f. Zuckerindustrie im Zollverein Bd. 12, S. 359, 1862.)

1) Die erdigen Bestandtheile der Knochenkohle haben keinen Antheil an ihrer Wirkung als Entkalkungsmittel.

2) Die Fähigkeit der Knochenkohle, den Kalk aus den Lösungen des Zuckerkalks niederzuschlagen, kommt nicht der Kohle als solcher zu, sondern der in ihr verdichteten Kohlensäure, und da diese entkalkende Eigenschaft nur durch den Kohlensäuregehalt bedingt ist, so steht ihre Wirkung als Entkalkungsmittel auch im geraden Verhältniß zu der, durch Flächenanziehung in ihr verdichteten, aber nicht chemisch gebundenen Kohlensäure.

3) Die Knochenkohle, gleich nach ihrer Bereitung oder einem nochmaligen Ausglühen angewendet, hat nur eine sehr geringe entkalkende Wirkung. (Die kohlensäurefreie Kohle absorbirte doch noch 60 Proc. von der Menge, welche die kohlensäurehaltige absorbirte.) Diese nimmt beim Liegen an der Luft zu und zwar so lange, bis sich die Kohle vollständig mit Kohlensäure gesättigt hat, was unter Umständen schon in 10 Tagen der Fall sein kann.

4) Die Knochenkohle vermag nach den vorliegenden Erfahrungen nur höchstens $\frac{6}{10}$ bis $\frac{2}{3}$ von dem in Auflösung vorhandenen Kalkgehalt niederzuschlagen.

5) Die Knochenkohle vermag im günstigsten Falle 4,4 ihres eigenen Gewichtes an Kalk zu absorbiren, was einer Absorptionsfähigkeit von 3,45 Gewichtsprocenten Kohlensäure gleichkäme.

6) Durch die Gegenwart von Kalk wird die entfärbende Eigenschaft der Knochenkohle beeinträchtigt, da die Entfärbung in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten viel unvollkommener vor sich geht, als in neutralen oder sauren.

Anthon hält die Entfernung der Farbstoffe, nicht die Absorption des Kalks, die nur auf Kosten der ersteren geschehe, für die wahre Aufgabe der Knochenkohle und warnt davor, letztere derselben aufzubürden, er räth vielmehr, durch sorgfältige Saturation der Säfte mit Kohlensäure den Kalk möglichst zu entfernen.

Anthon's Versuche werden als anerkennenswerthe Beiträge zu unseren Kenntnissen über Zuckerkalk und Knochenkohle geachtet, lassen aber Schlüsse für die Praxis nicht zu, da sie unter Umständen angestellt sind, die von der Praxis zu abweichend sind. (Stammer, Zeitschr. d. Ver. f. Zuckerindustrie, Bd. 12, S. 459, 1862.) Die Versuche sind mit reinem Zuckerkalk und bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, die Einwirkung der Kohle bei der Zuckerfabrikation findet aber stets in der Hitze und zwar nahe dem Siedpunkte, wodurch bekanntlich ganz andere Resultate erhalten werden, als durch Contact bei gewöhnlicher Temperatur, Statt; außerdem läßt aber die complicirte Natur der Fabriksäfte einen unmittelbaren Vergleich mit Anthon's Versuchen nicht zu, sie müßten, wenn ein unmittelbarer Vergleich ermöglicht werden soll, zunächst unter Bedingungen und mit Substanzen angestellt werden, welche denen der Praxis mehr entsprechen.

Der Ansicht Anthon's, daß die Absorption von Kalk die Entfärbung wesentlich beeinträchtige, widerspricht Stammer (l. c. S. 460) und gründet sich auf eigene Versuche. Bei der Behandlung von Dünnsaft mit Knochenkohle, unter Verhältnissen, wie sie die Fabrikation mit sich bringt, waren, bei einer Entfärbung von 96,4 Proc., 91 Proc. des vorhandenen Kalks absorbirt. Für einen anderen Saft betrug die Entfärbung 86 Proc., die Entkalkung 71 Proc. Bei Säften, wo der sämmtliche Kalkgehalt absorbirt war, hatte doch noch eine Entfärbung von 77,6 Proc. stattgefunden.

Unzutreffend für die Praxis sind Anthon's Versuche mit Knochenkohle, die mit Kohlensäure gesättigt war; kalte, längere Zeit an der Luft gelegene Kohle gelangt in der Zuckerfabrikation gar nicht zur Wirkung, die Kohle kommt nicht allein in der Regel kurze Zeit nach dem Glühen, noch warm, oder gar heiß, in die Filter, sondern wird stets vor dem Safteinfließen mit gespannten Dämpfen behandelt, so daß Kohlensäure nur in Spuren vorhanden sein kann. Die entkalkende Wirkung der Kohle ist immer noch eine sehr erhebliche, wenn heiße Säfte 12 Stunden und länger über die Kohle gelaufen sind, wo sollte da noch eine Spur von Kohlensäure absorbirt gedacht werden? Unwahrscheinlich ist ferner der Absorptionscoefficient der Knochenkohle für Kohlensäure, wie er sich aus Anthon's Versuchen ergiebt; 100 Grm. müßten 3,45 Grm. Kohlensäure absorbiren, während sie nach Stenhouse's Versuchen, die anzuzweifeln kein Grund vorliegt, nur 0,495 Grm. absorbiren. Jedenfalls hätte Anthon bei der Aufstellung seiner Ansichten einen Versuch über die Absorptionskraft der Kohle für Kohlensäure nicht unterlassen dürfen.

Daß auch geglühte Kohle noch bedeutende Mengen (60 Proc. der ungeglühten) Kalk zu absorbiren im Stande sei, geht aus Anthon's Satz 3 hervor und ist auch dort bemerkt.

Wenn auch die Rolle der Kohlensäure bei der Absorption des Kalks eine sehr erhebliche genannt werden muß, so darf eine Verallgemeinerung, wie sie Anthon giebt, nicht gewagt werden, es muß vielmehr der Gedanke nahe liegen, daß doch die Hauptabsorption durch die Knochenkohle geschehe und namentlich bei der Zuckerfabrikation dieser zuzuschreiben sei. (Stammer l. c.)

Mag nun der Kalk von der Kohle in Folge der Wirkung ihrer Flächen, oder der in ihren Poren verdichteten Kohlensäure absorbirt werden, jedenfalls findet er sich stets als kohlensaurer Kalk. Scheibler hat bei Gelegenheit der mit seinem Apparate ausgeführten Analysen, bei dreijähriger Praxis, keinen einzigen Fall angetroffen, wo die Kohle Aetzkalk enthielt, selbst wenn sie frisch aus den Filtern entnommen und schnell abge-

trocknet war. Eine direct aus den Filtern kommende Probe mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und schwach geglüht, gab im Scheibler'schen Apparat genau so viel Kohlensäure, als eine gleiche, nicht mit kohlensaurem Ammon befeuchtete Kohle.

Auch Stammer nimmt in der Kohle nur kohlensauren Kalk, nicht Aetzkalk oder basisch kohlensauren Kalk an und erklärt die Bestimmungen, wo mehr Kalk gefunden wurde, als der ermittelten Kohlensäure entspricht, für fehlerhaft, veranlaßt durch die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Ammoniaksalzen und einem Gehalt der Kalkniederschläge an phosphorsaurem Kalk. (Näheres darüber unter „Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalks in der Kohle", weiter unten.)

Absorption von Alkalien durch die Knochenkohle. Ueber die Absorption der verschiedenen Alkalisalze durch die Knochenkohle liegen Versuche von Walkhoff vor.

Die in den Rübensäften enthaltenen Salze der alkalischen Erden und Alkalien, die, je nach dem Culturzustand des Bodens und der Art der Düngung, 0,5 bis 1,4 Proc. betragen, üben, trotz dieser relativ geringen Mengen, eine sehr nachtheilige Wirkung auf die Gewinnung des Zuckers aus, da sie nicht allein eine ihnen proportionale Menge Zucker am Krystallisiren verhindern, sondern auch die Qualität des gewonnenen Zuckers wesentlich verschlechtern.

Ein Mittel, durch chemische Agentien die Alkalien aus dem Rübensafte zu entfernen, giebt es nicht, dagegen nimmt die Knochenkohle einen nicht unbedeutenden Theil derselben in sich auf.

Die Menge der von der Knochenkohle absorbirten Salze ist von Walkhoff bestimmt, und zwar unter Verhältnissen, wie sie in der Praxis der Rübenzuckerfabrikation vorliegen.

Walkhoff ließ die warmen Lösungen der Alkalien und deren Salze über 25 Proc. ihres Gewichts guter, nur einmal in der Raffinerie gebrauchter Knochenkohle filtriren und goß das Filtrat ein Mal zurück, so daß die ganze Dauer der Einwirkung eine Stunde währte. Zum Auswaschen wurde die vierfache Gewichtsmenge destillirten Wassers gebraucht.

Es wurden absorbirt:

Kali als Aetzkali	13,5	Proc.	60° warm.
	16,6	„	15° „
	20,0	„	(50 Proc. Kohle.)
Kohlensaures Kali	25,0	„	
	37,0	„	(50 Proc. Kohle.)
Chlorkalium	2,2	„	Mittel a. 2 Versuchen
Phosphorsaures Kali	37,3	„	Mittel a. 2 Versuchen
Salpetersaures Kali	6,5	„	
Schwefelsaures Kali	22,4	„	
Natron als kohlens. Natron	24,0	„	
Chlornatrium	1,0	„	
Phosphorsaures Natron	30,2	„	
Salpetersaures Natron	5,0	„	

Auffallend ist die geringe Absorption von salpetersauren und Chloralkalien.

Beeinträchtigung des Entfärbungsvermögens durch Absorption von Salzen. Ob die Absorption der Salze durch die Knochenkohle das Entfärbungsvermögen beeinträchtigt, ist zur Zeit noch Gegenstand des Streites. Wie schon oben bei der Besprechung von Anthon's Versuchen über die entkalkende Wirkung der Kohle erwähnt, fand dieser Chemiker eine Verringerung des Absorptionsvermögens für Farbstoffe, wenn der Kohle zu gleicher Zeit die Absorption des Kalks zugemuthet wurde, während Stammer bei mehreren Versuchen neben der größtmöglichen Absorption von Kalk fast dieselbe Entfärbung wie bei gänzlicher Abwesenheit von Kalk beobachtete. Eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit dieser sich geradezu widersprechenden Angaben muß durch weitere Versuche erfolgen. Jedenfalls ist die absorbirende Kraft der Kohle für Farbstoffe eine sehr verschiedene von der für Salze; eine Kohle, welche schon lange mit Salzen gesättigt ist, kann immer noch bedeutende Mengen von Farbstoff absorbiren, die Attraction der Kohle für Salze erlischt also eher, als die, welche sie für Farbstoffe besitzt. Sehr lehrreich für die Reihenfolge, in welcher die absorbirende Kraft der Kohle für verschiedene Substanzen aufhört, ist ein Filtrationsversuch mit irgend einem Safte der Zuckerfabrikation, also einer Flüssigkeit, welche Zucker, Gummi, Schleim und andere organische Stoffe, ferner Kalk und Alkalisalze nebst Aetzkalk in Lösung enthält. Hierbei erscheint als erstes Filtrationsproduct reines Wasser, und zwar in bedeutend größerer Menge, als zum Befeuchten der Kohle verwendet wurde, die Absorption durch die Kohle erstreckt sich also anfangs auf alle im Zuckersaft enthaltenen Stoffe; dann folgt Wasser von entschieden salzigem Charakter, der mit der Masse der filtrirenden Flüssigkeit an Stärke wächst. Hierauf wird ein süßer Geschmack bemerkbar, derselbe vermehrt sich nach und nach und verdeckt endlich den Salzgeschmack vollständig. Die süße Flüssigkeit erhält nun nach längerer Zeit, anfangs eine schwache, dann eine starke alkalische Reaction, ein Zeichen, daß sich das Absorptionsvermögen der Kohle für Aetzkalk allmälig erschöpft. Nach einiger Zeit endlich läßt sich eine schwache Färbung des Filtrats wahrnehmen und schließlich wird die Flüssigkeit ebenso dunkel, als wie sie auf das Filter gebracht wurde, es ist nun die absorbirende Kraft der Kohle vollständig erschöpft. Die Reihenfolge, in welcher die absorbirende Kraft erlosch, war also folgende: Salze, Zucker, Aetzkalk, Farbstoff.

Die Knochenkohle ist ein unentbehrliches Hülfsmittel der Zuckerfabrikation. Zwar ist es gelungen, durch Anwendung von Mitteln, welche eine Zerstörung des Farbstoffs durch chemische Zersetzung bewirken, eine ebenso vollständige Entfärbung der Zuckersäfte wie durch Knochenkohle zu erreichen, da aber außer der Absorption für Farbstoff die Knochenkohle eine große Quantität Salze aus dem Zuckersaft entfernt und bekanntlich die Menge des ausbringbaren Zuckers abhängig ist von der Menge der Nebenbestandtheile im Safte, welche letztere die Krystallisation eines entsprechenden, etwa gleichen Theiles Zucker verhindern, so ist an Ersatz der Knochenkohle durch einen chemischen Proceß, welcher die Zerstörung des Farbstoffs allein bezweckt, nicht zu denken und die Knochenkohle mit aller Sorgfalt als Reinigungsmittel zu cultiviren.

Bereitung der Knochenkohle. Zur Darstellung der Knochenkohle wählt man wo möglich die härtesten und dichtesten Stücke der Knochen aus; weiche und schwammige Knochenstücke geben zwar gleichfalls eine Kohle von guter Wirksamkeit, aber eine Kohle von so lockerer Structur, daß sie nicht im Stande ist, ein öfteres Wiederbeleben, wie es von jeder guten Kohle verlangt wird, auszuhalten. Am besten verwendet man zur Fabrikation der Kohle die Knochen im frischen Zustande, wo sie am reichsten an organischer Substanz sind, und vermeidet ein längeres Lagern, welches einen eigenthümlichen Gährungsproceß hervorruft, durch den ein großer Theil der Leimsubstanz zerstört wird. Ganz untauglich zur Knochenkohlefabrikation sind Knochen, die schon längere Zeit in der Erde gelegen, oder gar solche, die zur Leimfabrikation gedient haben, also ihres kohleerzeugenden Princips beraubt sind. Es ist unter allen Umständen vortheilhaft, den Knochen, bevor man zur Verkohlung schreitet, einen möglichst großen Theil ihres Fettgehalts zu entziehen. Entfettete Knochen geben eine bei weitem wirksamere Kohle, als nicht entfettete, da, wie oben mehrfach erwähnt, die aus dem Fett durch den Verkohlungsproceß gebildete dichte Glanzkohle die Poren der Knochenkohle verstopft und durch Verringerung ihrer Oberfläche ihre Wirksamkeit beeinträchtigt.

Das Entfetten geschieht in den meisten Fällen durch Auskochen oder Ausdämpfen der gröblich zerkleinerten Knochen in eisernen Gefäßen; das Fett sammelt sich an der Oberfläche und wird dort abgeschöpft. Dieses Verfahren der Entfettung leidet an mancherlei Uebelständen, denn abgesehen davon, daß die Entfettung nur eine höchst unvollkommene ist und eine Gewinnung von nicht mehr als 5 bis 6 Proc. der in den Knochen enthaltenen 10 bis 12 Proc. Fett gestattet, ist es der Güte der Knochen zur Verkohlung durch gleichzeitige Entziehung eines Theils ihrer Leimsubstanz keineswegs zuträglich. Das beim Auskochen oder Ausdämpfen erhaltene Leimwasser wird als Düngmittel benutzt, sein Preis ist aber ein so geringer, daß es keinen Ersatz für die erhaltene schlechtere Qualität der Kohle geben kann. Bei alten oder sehr dichten Knochen ist das Verfahren des Auskochens oder Ausdämpfens unnütz, dieselben geben ihren Fettgehalt bei dieser Behandlung nicht mehr ab. Nach dem Ausdämpfen schichtet man die Knochen in Haufen, dort erwärmen sie sich und verlieren den größten Theil des aufgenommenen Wassers, ein durchaus nicht zu empfehlendes Verfahren, denn die Wärmeentwicklung erfolgt nur auf Kosten der Leimsubstanz, durch eine eingetretene Gährung derselben.

Bei weitem vortheilhafter wäre es nach Wagner's Vorschlag, die Knochen mittelst Schwefelkohlenstoff zu entfetten, nach dem Verfahren, wie es zur Fettgewinnung aus Oelfrüchten, zur Wiedergewinnung der Maschinenöle aus den Putzlappen ꝛc. in neuerer Zeit vielfach zur Anwendung gebracht wurde, wenn man im Stande wäre, aus den gröblich zerkleinerten Knochen die 10 bis 12 Proc. Fett vollständig zu extrahiren. Außer der größeren Fettausbeute würde man den Knochen durch eine solche Behandlung ihren gesammten werthvollen Leimgehalt erhalten.

Nach dem Entfetten schreitet man zum Glühen oder Calciniren der Knochen.

Das Glühen kann nach mancherlei verschiedenen Methoden geschehen. Nach dem älteren, noch jetzt häufig gebrauchten Verfahren werden die in kleine Stücke zerschlagenen Knochen in kleine eiserne Gefäße, von der Form der in Fig. 1004 gebracht, welche eine

Fig. 1004.



Fig. 1005.

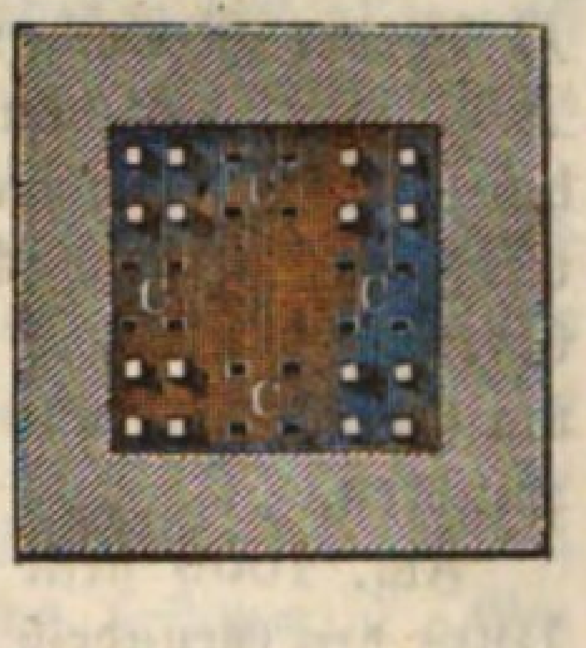


Fig. 1006. Fig. 1007.

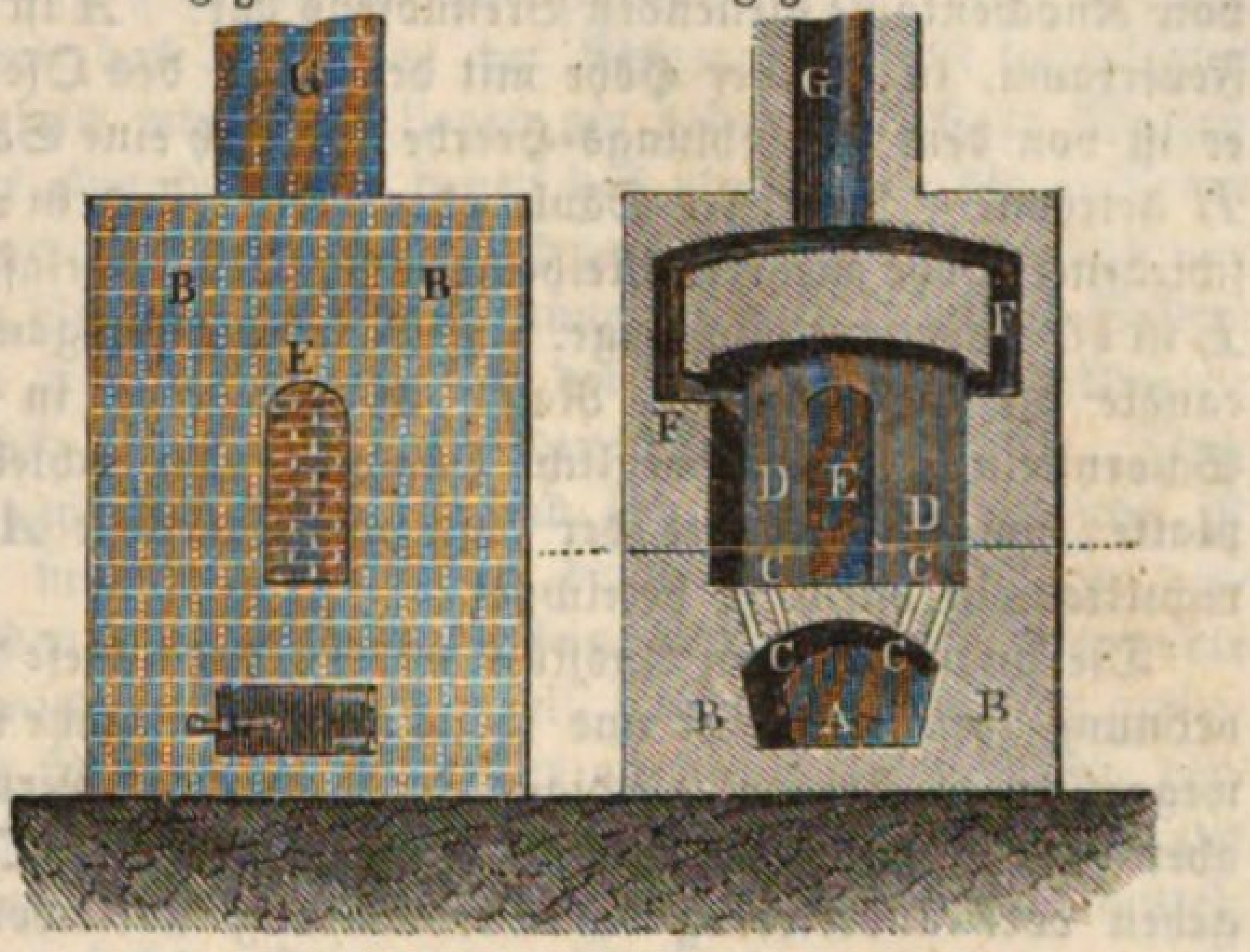


Fig. 1008.

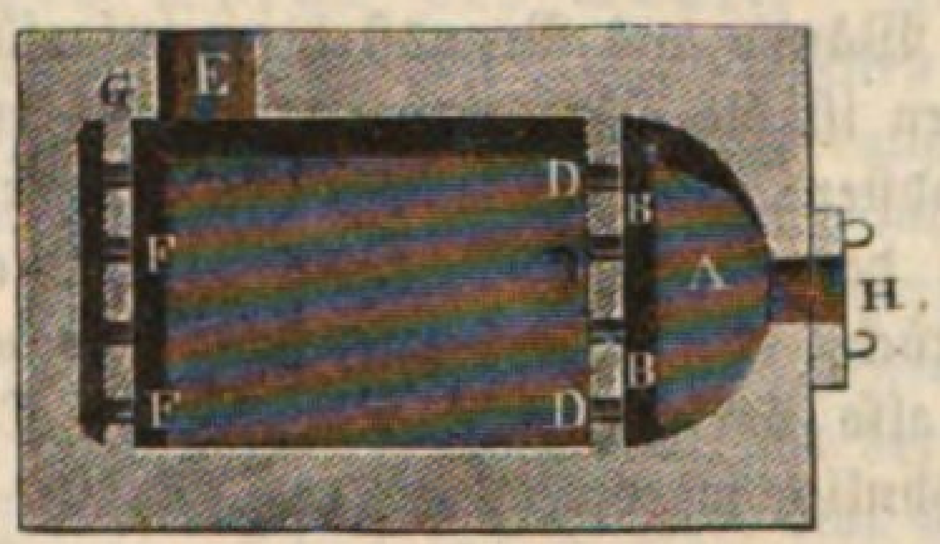
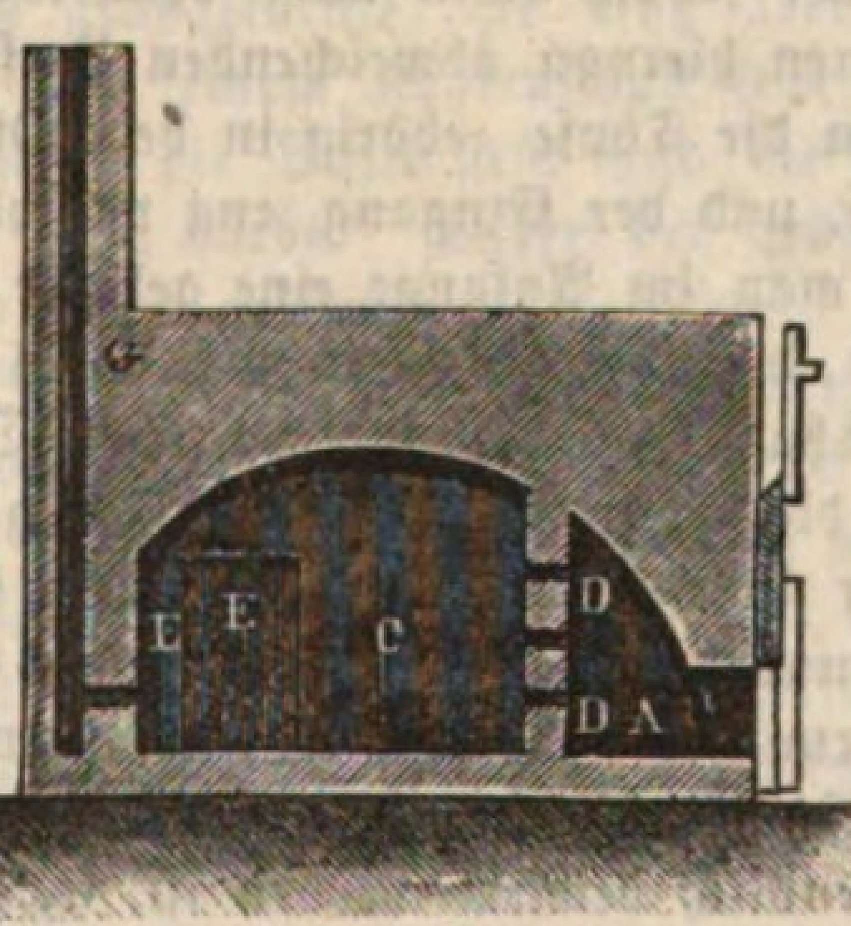


Fig. 1009.



Dicke von $^3/_8$ Zoll haben und sodann mit Lehm zusammenlutirt werden. Diese doppelten Gefäße, von denen ein Paar fünfzig Pfund Knochen enthält, werden in parallelen Reihen und ebenfalls über einander in

einem Ofen aufgestellt, bis er gefüllt ist. Dieser Ofen, der Brennofen, kann entweder länglich sein oder auch eine mehr in die Höhe gehende Form haben. Die letztere Art wird durch die Figuren 1005, 1006 u. 1007 dargestellt. *A* ist der Feuerplatz oder der Rost für die Feuerung. *CC* sind Oeffnungen in dem Dom oder der Haube des Ofens für den Zutritt der Flamme. Die Vertheilung dieser Oeffnungen wird in Fig. 1005 dargeboten. *B* stellt eine Mauer von Backsteinarbeit dar; *D* ist der Raum, wo die Gefäße aufgestellt werden; *E* ist die Thür, durch welche die Arbeiter die Gefäße hineintragen, und welche, bevor die Verkohlung beginnt, mit gebrannten Backsteinen zugebaut und mit Lehm überklebt wird. *FF* sind Röhren, welche dazu dienen, um die entweichenden Gase in den Schornstein *G* abzuführen.

Fig. 1008 stellt einen Längendurchschnitt und Fig. 1009 den Grundriß eines horizontalen zur Fabrikation von Knochenkohle dienenden Brennofens dar. *A* ist der Feuerraum, in gleicher Höhe mit der Sohle des Ofens; er ist von dem Verkohlungs-Heerde *C* durch eine Säule *B* getrennt. In dieser Säule oder Mauer sind in verschiedener Höhe mehrere Reihen von Löchern *D* gelassen. *E* ist die Thür zum Eingange. *FF* sind die Ausgangscanäle für die Dämpfe, Rauch und die Gase in den Schornstein *G*; eine bewegliche Dämpfer- oder Schieberplatte, um den Zutritt der Luft zur Feuerstelle *A* zu reguliren, ist durch *H* bezeichnet.

Die unangenehmen Ausflüsse werden durch diese Anordnung theils verzehrt und theils mit dem Rauche hinweggeführt. Zur vollständigen Zerstörung des Geruchs aber müssen die Dämpfe ꝛc. durch einen kleinen Ofen gehen oder anderweitig der Verbrennung unterworfen werden.

In den beiden hier erwähnten Brennöfen sind die inneren Wände aus Brandsteinen aufgeführt. In dem länglichen ist die Hitze nahe dem gewölbten Dache am bedeutendsten, in dem hohen oder aufrecht stehenden, nahe an der Sohle; die Töpfe, welche die größeren Stücke oder Klumpen der Knochen enthalten, müssen also dorthin gestellt werden. Der erste Ofen ist gewöhnlich so construirt, daß er 100 bis 150, und der letztere von der Größe, daß er etwa 70 Gefäße aufnehmen kann; jedoch kann man demselben ganz nach Belieben einen hiervon abweichenden Umfang geben.

Nachdem die Töpfe gehörig in dem Ofen aufgestellt worden sind, und der Eingang eng verschlossen worden ist, wendet man im Anfange eine gelinde Hitze an, aber später wird dieselbe gesteigert und 8 bis 10 Stunden in einer lebhaften Weise unterhalten. Der Zug wird nun durch die Thür des Aschenloches gemäßigt, und nachdem der Schieber beinahe geschlossen ist, wird etwa 6 bis 8 Stunden hindurch ein beständiges Glühen, ohne frische Feuerung unterhalten, wonach dann zur Abkühlung des Ofens die Thüren geöffnet werden. Nachdem nun dieses endlich bewirkt worden ist, wird das Mauerwerk, welches den Eingang verschloß, weggenommen und der Brennofen ausgeleert, aber sogleich wieder mit einem frischen Satz von vorher zubereiteten Gefäßen beschickt. — Die Töpfe werden nach einer kurzen Zeit geöffnet und der Inhalt in das Magazin geschafft.

Verbindet man die Bereitung des Knochenschwarzes mit der von Ammoniaksalzen, so wird die Verkohlung in gußeisernen Cylindern bewerkstelligt, die an dem äußersten Ende durch eine Röhre von drei Zoll Durchmesser begrenzt sind, welche die sich entwickelnden Gase in eine lange Reihe von Abkühlungsapparaten führt. Das andere Ende wird mittelst einer beweglichen Scheibe (oder eines Deckels) von demselben Metall nach Belieben geöffnet oder geschlossen. Diese Cylinder werden horizontal in einen Ofen gestellt und mit zerquetschten Knochen gefüllt, nachdem dieselben zuvor von den Fettstoffen befreit worden sind, alsdann wird die Temperatur, nachdem die Scheibe geschlossen und lutirt worden ist, bis zur Rothglühhitze gesteigert und auf diesem Standpunkte 36 Stunden erhalten. Am Ende der Operation wird der Deckel geöffnet, der Rückstand herausgeschafft und in dicht verschließbare, metallene Behälter oder Kästen gefaßt, um abgelöscht zu werden, während man die Cylinder von Neuem füllt.

Ueber die Destillationsproducte der Knochen, den Knochentheer, genaue Zusammensetzung und Verwendung, siehe den Artikel Theer.

Die Bereitung der Kohle in liegenden Cylindern erlaubt zwar eine bedeutende Ersparniß an Brennmaterial gegen die Fabrikation in Töpfen, da die Cylinder in ununterbrochenem Betriebe bleiben und im glühenden Zustande sofort nach dem Entleeren wieder beschickt werden; beide Verfahren haben aber den großen Uebelstand, daß die im höchsten Grade übelriechenden Destillationsproducte der Knochen nicht vollständig verbrannt oder verdichtet, der Umgebung äußerst lästig werden. Dieser Uebelstand wird durch den Hohenheimer Ofen mit dem besten Erfolge vermieden.

Hohenheimer Ofen. Die Einrichtung des Hohenheimer Ofens gleicht im Wesentlichen den Einrichtungen der Oefen, welche zum Wiederbeleben der Knochenkohle dienen. Die Verkohlung der Knochen findet in aufrechtstehenden Cylindern Statt, die durch die Flamme von allen Seiten bespült werden. Die aufrechtstehenden Cylinder sind am unteren Ende durch bewegliche Schieber, am oberen Ende durch Deckel verschlossen. Am oberen Ende der Cylinder befindet sich ferner ein Abzugsrohr für die Destillationsproducte. Von diesen Cylindern stehen für einen kleineren Betrieb 4, für einen größeren 8 bis 10 in einem gemeinsamen Ofen, die Abzugsröhren aller dieser Cylinder vereinigen sich in einem größeren Rohre und leiten die Destillationsproducte in die Feuerung, wo sie verbrennen und wesentlich zur Heizung beitragen. Die Beschickung der Oefen geschieht nun folgendermaßen:

Die Cylinder werden von oben mit gröblich zerschlagenen Knochen gefüllt, der Deckel aufgesetzt, mit Lehm dicht verstrichen und dann gehörig geheizt. Die Stärke des Glühens beobachtet man durch Oeffnungen in der Wandung des Glühraums und vermeidet ein zu starkes Glühen, da solches das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle beeinträchtigt, dieselbe „todtbrennt". Die Beendigung der Operation des Glühens erkennt man an der Farbe der glühenden Cylinder. Bei richtiger Leitung der Operation ist eine Glühung in zwei

Stunden beendigt; da jeder Cylinder ½ Ctnr. Knochen faßt, so kann ein Ofen mit 10 Cylindern bei angestrengtem Betriebe ca. 60 Ctnr. Knochen verkohlen. Nach Beendigung des Glühens werden die am unteren Ende der Cylinder befindlichen Schieber geöffnet und die Kohle aus je zwei Cylindern fällt in einen gemeinsamen Dämpfer. Der Schieber wird sogleich wieder geschlossen, der Deckel geöffnet und die Cylinder mit frischen Kohlen gefüllt. Der Betrieb des Hohenheimer Ofens ist ein durchaus continuirlicher, sein Consum an Brennmaterial ein bei weitem geringerer, als bei Einrichtungen anderer Art, da die Erhitzung, wenn der Destillationsproceß einmal eingeleitet ist, zum großen Theil durch die brennbaren Dämpfe bewirkt wird, und seine Annehmlichkeit durch vollständige Vermeidung des widrigen Geruches nach Knochentheer nicht zu unterschätzen.

Dem Hohenheimer Ofen wird öfters die Einrichtung gegeben, daß er als Knochenbrennofen und Knochenkohlen-Wiederbelebungsofen zu gleicher Zeit dient. Fig. 1021 u. 1022 zeigen z. B. eine solche Einrichtung für einen sehr kleinen Betrieb. *BB* stellen hier die Cylinder zum Verkohlen der Knochen dar, *CC* sind die Wiederbelebungscylinder. Die Abzugsröhren führen hier nicht aus dem oberen Theil der Knochenbrenncylinder, sondern aus dem unteren die Gase direct in die Feuerung *A*.

Ofen von Gits und Du Rieux. Der in Belgien gebräuchliche, continuirliche Ofen von Gits und Du Rieux besitzt im Wesentlichen dieselbe Einrichtung, verwerthet aber außerdem einen Theil der Destillationsproducte. Die sich entwickelnden Gase werden durch eine Dampfmaschine durch zwei Waschgefäße geleitet, von denen das erste, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die Ammoniakverbindungen, das zweite, mit Eisenvitriollösung gefüllt, die Cyanverbindungen zurückhält. Ueber der Darre ist außerdem noch ein Gefäß zum Entfetten der Knochen angebracht.

Gleichzeitige Gewinnung von Knochenkohle und Leuchtgas. Die Knochenkohle wird in einzelnen Zuckerfabriken in gußeisernen Retorten dargestellt und die entweichenden brennbaren Gase nicht in die Feuerung geleitet, sondern nach vorhergegangener Reinigung zur Beleuchtung verwendet. Das sich entwickelnde kohlensaure Ammon wird in Schwefelsäure oder Salzsäure aufgefangen, behufs Gewinnung von schwefelsaurem Ammon resp. Salmiak, oder auf Composthaufen gebracht.

Ob ein solches Verfahren gewinnbringend ist, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls bietet es in dem unruhigen Treiben einer Zuckerfabrik Schwierigkeiten. Um die nöthige Menge Leuchtgas zu gewinnen, müssen vorzüglich sehr fettreiche Knochen gebrannt werden, und diese geben eine dunkelschwarze Glanzkohle von schlecht entfärbenden Eigenschaften.

Zerkleinern, Körnen der Knochenkohle. Nach dem Erkalten der gebrannten Knochen in den Dämpfern erfolgt die Operation des Zerkleinerns. Wie schon oben mehrfach erörtert, ist eine Anwendung der Knochenkohle nur in gekörnten Stücken mit Erfolg möglich, da diese Form allein ein öfteres Wiederbeleben, wenn die absorbirenden Eigenschaften erschöpft sind und deshalb die Anwendung von größeren Mengen Kohle gestattet. Die Zerkleinerung, Körnung, geschah früher stets durch Mühlsteine und zwar entweder durch verticale auf einer Bahn laufende Mühlsteine, einen sogenannten Kollergang, oder durch horizontale Steine, einen Läufer, der sich über einem Bodensteine dreht, wie man sie in jeder Mehlmühle findet. Der Kollergang arbeitet höchst ungleichmäßig und absorbirt eine große Menge von Kraft, er war indessen fast allgemein im Gebrauch, so lange man nur Schwarzmehl, d. h. die gepulverte Kohle kannte; jetzt, wo man nur mit gekörnten Kohlen arbeitet, kommen die Kollergänge immer mehr außer Anwendung, da sie eine zu große Menge von Schwarzmehl als Abfall geben. Die horizontalen Mühlsteine arbeiten schon bei weitem besser als der Kollergang, durch die Entfernung des Läufers vom Bodenstein läßt sich die Größe des Korns bestimmen. Am häufigsten eingeführt und zweckmäßigsten bleibt indessen immer das Verfahren der Körnung mittelst cannelirter Walzen, und zwar liegen am besten zwei Paar Walzen über einander, von denen das obere Paar die größeren Knochenstücke nur gröblich zerkleinert, während das untere Paar die richtige Körnung besorgt. Durch ein System von Sieben wird endlich der Staub und die gekörnten Stücke, letztere in verschiedenen Nummern, fortirt. Trotz der größten Sorgfalt und der besten Behandlung ist ein bedeutender Abgang beim Körnen nicht zu vermeiden; das abfallende feine Pulver, das sogenannte Beinschwarz, Schwarzmehl, stand früher in sehr geringem Preise und wurde nur an Schuhwichsfabriken verkauft, in neuerer Zeit ist es jedoch als Material zur Fabrikation von Superphosphaten, als Düngungsmittel, sehr gesucht und in gutem Preise.

Größe des Korns der Kohle. Ueber die Größe des Korns, wie sie am zweckmäßigsten in den Filtern zum Entfärben der Zuckersäfte gebraucht wird, sind die Techniker nicht einig. Zuweilen findet man ein gröberes, in den meisten Fällen ein feineres Korn in den Filtern. Gegen die Anwendung eines feinen Korns spricht nur die größere Abnutzung und der größere Abgang an Staub. Am besten entfärbt eine möglichst fein gekörnte Kohle, weil sie eine größere Oberfläche darbietet, als grobgekörnte; sie muß aber auch vollkommen frei von feinem Kohlenstaub sein, da solcher beim Filtriren in die Säfte geht und die Zucker beim Krystallisiren grau färbt. Außer der größeren Oberfläche, welche feiner gekörnte Kohle bietet, ist noch der Umstand in Betracht zu ziehen, daß sich von einer feiner gekörnten Kohle eine größere Menge in die Filter bringen läßt, als von einer gröberen, daß feinere Kohle weniger Zwischenräume läßt, als gröbere, und weniger Gefahr bietet, daß die filtrirende Zuckerlösung durch gebildete Zwischenräume oder gar Gänge hindurchläuft, ohne mit der gehörigen Menge Kohle in Berührung gewesen zu sein.

Anwendung der Kohle in Filtern. Nur wenige Worte über die Art der Anwendung der Knochenkohle in den Zuckerfabriken mögen hier Platz finden.

Das Entfärben der Zuckersäfte mittelst der Knochen-

kohle geschieht entweder in geschlossenen oder offenen Filtern, mit oder ohne Druck

Die geschlossenen Filter sind große Cylinder von Eisenblech, oben mit einem Deckel verschraubt. Ein Mannloch im Deckel dient zum Einbringen der Kohle, ein eben solches in der Seitenwandung des Cylinders am unteren Boden, dient zum Entleeren. Sehr fein gekörnte Kohle läßt sich jedoch nicht durch die untere Oeffnung entleeren, da sie sich viel zu fest lagert, um nachzufallen; man muß dieselbe daher durch das obere Mannloch wieder herausziehen. Ein oben einmündendes Rohr führt die zu filtrirende Zuckerlösung zu, ein vom Boden abgehendes Rohr führt die filtrirte Lösung ab. Am letzteren Rohr befindet sich ein Hahn zur Regulirung des Abflusses. Vor der Mündung des Abflußrohres bringt man noch ein Sieb an, dessen Löcher jedenfalls kleiner sein müssen, als die Stücke der gekörnten Kohle, um diese zurückzuhalten, oder man bedeckt das Sieb mit gröberen Kohlenstücken. Statt der groben Kohle ein wollenes Tuch einzulegen, ist nicht rathsam, da sich dasselbe zu leicht verschlammt.

Geschlossene Filter müssen natürlich dem Druck entsprechend stärker als offene sein. Zu großer Druck bei nicht gehöriger Wandstärke würde Ausbauchungen hervorrufen und Zwischenräume zwischen Wandung und Kohle, durch die der Saft schnell hindurchliefe. Eine Bekleidung mit Holz und eisernen Reifen verhindert diesen Uebelstand.

Filter mit Druck sind überall anzuwenden, wo die Schicht der Knochenkohle so hoch ist, daß dadurch dem Durchfließen ein wesentlicher Widerstand geleistet wird.

Das Filtriren mit Druck gewährt aber auch noch einen zweiten wesentlichen Vortheil. Je größer der Druck ist, den die Zuckerlösung im Filter ausübt, desto kräftiger wird dieselbe in die Poren der Kohle hineingepreßt, desto inniger ist die Berührung von Kohle und Zuckerlösung, und die Folge hiervon ist eine Vermehrung der entfärbenden Wirkung der Kohle.

Einen je größeren Druck man in den Filtern geben kann, um so fester kann man die Kohle in denselben schichten, um so feiner gekörnt kann man dieselbe anwenden.

Ueber die Form der Filter hat die Praxis entschieden, daß ein und dasselbe Quantum Kohle in einem schmalen und langen Filter besser wirkt, als in einem weiten und niedrigen, da bei der letzteren Form die Zuckerlösung, trotz der größten Sorgfalt im Schichten der Kohle, an bestimmten Stellen, die weniger dicht gelagert sind, durchläuft. Man wendet daher jetzt Filter bis zu 30 Fuß Länge und 18 Zoll Durchmesser an; bei solchen Filtern ist natürlich ein Filtriren ohne Druck nicht möglich.

Eine allzu feine Körnung der Knochenkohle bringt aber trotz der größeren entfärbenden Kraft folgende Uebelstände mit sich:

Der Widerstand, den eine feingekörnte Kohle dem Filtriren darbietet, ist ein sehr bedeutender und erfordert zur Ueberwindung einen bedeutenden Druck, also auch eine größere Stärke der Filter. Proportional der Körnung der Kohle ist auch die Zeit, welche eine Zuckerlösung zum Filtriren gebraucht.

Nach dem Füllen muß die Kohle in den Filtern, namentlich wenn das Füllen mit wiederbelebter Kohle geschah, mit heißem Wasser ausgewaschen werden, um sowohl alle löslichen Stoffe, als auch den anhängenden Kohlenstaub zu entfernen, und nach dem Waschen mit gespannten Wasserdämpfen gedämpft werden, um alle von der Kohle absorbirten Gase, Kohlensäure, schweflige Säure, Ammoniak, Cyan zu entfernen.

Um die Zuckerlösung möglichst vollständig zu entfärben, muß die Kohle eine gewisse Temperatur, 40 bis 50° R., haben, aber auch keine höhere, da namentlich bei sehr fein vertheilter Kohle die Absorption bei höherer Temperatur eine so lebhafte, von so bedeutender Wärmeentwicklung begleitete ist, daß der Zucker nicht allein zu Karamel verbrannt wird, sondern daß sich explosive Gasarten entwickeln, die unter Umständen zu furchtbaren Explosionen und vollständiger Zerstörung der Filter führen können.

Beurtheilung einer zur Zuckerfabrikation tauglichen Kohle. Folgende sind die Eigenschaften einer guten Knochenkohle:

Eine gut gebrannte Kohle muß ein reines tiefes Schwarz haben, der Bruch muß sammetartig matt aussehen, die Porosität muß sich dadurch zeigen, daß eine frische Bruchfläche, an die Zunge gehalten, schwach saugend, wie Löschpapier oder gebrannter Gips wirkt.

Ist die Farbe der Kohle kein reines Schwarz, sondern röthlich oder bräunlich, so ist dieselbe nicht gahr gebrannt, d. h. die Verkohlung ist nicht vollendet.

Ist die Farbe bläulich oder gar weiß, so zeigt dieses eine Kohlenstoff-Armuth an, die Kohle ist alsdann entweder aus alten verwitterten Knochen bereitet, oder beim Brennen ist Luft zu den glühenden Kohlen getreten und hat den Kohlenstoff verbrannt.

Das matte Aussehen der Kohle ist ein vorzügliches Kriterium für ihre Güte; ist ihr Ansehen glänzend und glasartig, so ist sie für die Zuckerfabrikation völlig unbrauchbar, da eine solche Glanzkohle nicht porös, also auch nicht entfärbend ist. Bei frisch gebrannten Kohlen rührt die Glanzkohle von verkohltem Fett, bei wiederbelebten von verkohltem Zucker her. Beide Stoffe sind daher vor dem Glühen möglichst zu entfernen.

Verfälschungen der Kohle. Die gekörnte Knochenkohle ist mancherlei Fälschungen unterworfen, man findet alte, schon gebrauchte Kohlen, Wasser und auch verkohlte Braunkohle darunter. Als Verfälschung ist auch die Kohle aus Knochen der Leimsiedereien anzusehen, der durch heißes Wasser die stickstoffhaltige Substanz entzogen ist; das Verhältniß der entfärbenden Kraft der Kohle aus Knochen von den Leimsiedereien zu derjenigen aus frischen Knochen ist mindestens wie 3 zu 4.

Gut gebrannte und gekörnte frische Thierkohle wiegt ein Cubikfuß 48 Pfd. Wenn viel Knochenschädel und andere sehr poröse Knochentheile dazwischen sind, etwas weniger, wenn dagegen nichts als Röhren und Beinknochen die gekörnte Knochenkohle bilden, 49 Pfd., in seltenen Fällen darüber. Alte Knochenkohle dagegen, welche schon längere Zeit in Gebrauch war, wiegt pro Cubikfuß bis einige 80 Pfd.

Ehe man die feinen Abfälle der Thierkohle zur Fabrikation von Superphosphaten verwenden lernte, fehlte für dieselben der lebhafte Absatz. Von den Fabrikanten wurde nun, um eine möglichst geringe Menge von Abfall zu erzielen, folgendes Verfahren zuweilen zur Anwendung gebracht. Man glühte die Knochen nicht gleich vollständig, sondern erhitzte sie nur bis zum Braunwerden, alsdann erzeugte man auf der Mühle das Korn, und gab demselben durch ein zweites Glühen unter Befeuchten mit den Destillationsproducten der Knochen — dem Stinköl — eine schöne, tiefe schwarze Farbe, beeinträchtigte jedoch durch dieses Verfahren die entfärbende Kraft der Kohle, wenigstens im Anfang des Gebrauchs. Erst nach mehrmaligem Wiederbeleben soll eine solche Kohle zur vollen Entwicklung ihrer absorbirenden Eigenschaften gelangen. Man kann die so mangelhaft behandelte Kohle daran erkennen, daß das Innere der durchbrochenen Körner keine tiefe, dunkelschwarze Färbung, wie die Oberfläche zeigt, sondern durch das Schwarz einen leisen braunen Anflug wahrnehmen läßt.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Die Knochenkohle hat erst nach Dumont's Entdeckung, daß sich die absorbirenden Eigenschaften derselben durch eine passende Behandlung, durch eine Wiederbelebung, wiederherstellen lassen, allgemeine Einführung finden können.

Vorzüglich absorbirt die Knochenkohle, außer dem Farbstoff, den bei Läuterung des Saftes von letzterem aufgenommenen Aetzkalk, und da durch ihn ein großer Theil der Albuminate in Lösung gehalten wird, so müssen sich bei Entziehung des Kalks dieselben auf der Knochenkohle absetzen. Der auf der Knochenkohle in den Filtern abgelagerte Schlamm ist also nicht, wie früher vielfach angenommen wurde, aus den Scheidepfannen mechanisch mit übergeriffen, sondern abgelagert, in Folge der oben beschriebenen Zersetzung.

Außer dem Aetzkalk absorbirt die Knochenkohle ferner mit besonderer Energie den in den Zuckersäften enthaltenen Gips.

Endlich muß in den Poren der Knochenkohle eine nicht unbedeutende Menge Zucker zurückbleiben und verloren gegeben werden, weil ein vollständiges Auswaschen eine große Menge Wasser erfordern würde und ein Verkochen der sehr verdünnten Säfte nicht mehr rentabel wäre.

Die Operationen der Wiederbelebung sind demnach folgende:

1) Die Wegschaffung der organischen Stoffe, Zucker und Albuminate, durch einen Gährungs- oder Fäulnißproceß.

2) Die Entfernung des absorbirten Kalks durch Behandeln mit Salzsäure.

3) Die Entfernung des Gipses mit Soda.

4) Das Waschen der Kohle.

5) Zerstörung der durch den Gährungsproceß nicht vollständig entfernten organischen Stoffe durch einen Glühproceß.

Ueber die Reihenfolge, in welcher diese Operationen am zweckmäßigsten vorgenommen werden, s. S. 846.

Eine der Hauptaufgaben der Wiederbelebung ist es, jede Spur von Zucker aus der Kohle vollständig herauszuschaffen, um die Bildung von Glanzkohle aus demselben zu verhindern. Bei den dazu nöthigen Operationen muß man insbesondere darauf achten, daß nicht allein die Poren der Kohle vollkommen wieder geöffnet werden, sondern auch so viel wie möglich die Rauhheit der Kohle und ihr Korn bewahrt bleiben.

Gährung der Kohle. Peyron, der erste Anwender der Filter, glaubte die vollständige Zerstörung der organischen Stoffe durch einen Gährungsproceß allein erreichen zu können, ließ diesen in den Filtern selbst verlaufen und entfernte die löslich gemachten organischen Stoffe durch Waschen mit Wasser, sah aber sehr bald das Unzureichende dieser Reinigungsmethode ein. Die Kohle erlangte freilich bei der ersten Wiederbelebung einen Theil ihrer entfärbenden Eigenschaften wieder, diese sanken aber schon bei der zweiten oder dritten Wiederbelebung auf ein solches Minimum herab, daß es sich keiner Filtration durch eine solche Kohle mehr lohnte.

Zur vollständigen Entfernung der organischen Stoffe ist eine Glühung nicht zu umgehen. Waschen und Gähren sind nur als vorbereitende Processe zu betrachten, aber als durchaus nothwendige, wenn die Kohle durch Glühen in den früheren porösen Zustand zurückversetzt werden soll.

Je mehr Stoffe man aus der gebrauchten Knochenkohle durch Waschen und Gähren vor dem Glühen herausschafft, desto besser wird die Wiederbelebung durch das Glühen erfolgen.

Verschiedene Arten von Gährung. Nach dem Aussüßen der Filter durch heißes Wasser werden die Kohlen herausgenommen und entweder in Bottichen mit Wasser übergossen, oder ohne Wasser, in Fächer geschichtet, sich selbst überlassen. Es tritt nun in den Kohlen unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ein lebhafter Gährungs- und Verwesungsproceß ein, durch welchen Zucker und Albuminate theils zerstört, theils in lösliche Stoffe umgewandelt werden.

Die genannten beiden Arten von Gährung bezeichnet man mit nasser und trockner Gährung, außerdem ist noch eine zwischen beiden stehende, von der Praxis als halbnasse Gährung bezeichnete zu erwähnen.

Nasse Gährung. Will man die Kohle der nassen Gährung unterwerfen, so bringt man dieselbe, nachdem man in den Filtern mit heißem Wasser nicht übertrieben geizend ausgewaschen hat, noch warm in die Gährungsbottiche, übergießt sie mit warmem Wasser und läßt sie mit diesem bedeckt stehen. Es tritt nun sehr bald eine Blasenentwicklung ein, als ein Zeichen des Beginnes der Gährung; hört dieselbe auf, was meistens nach 5 bis 6 Tagen geschieht, so ist die Gährung beendet. Die Temperatur in den Gährungsbottichen darf nicht unter 40° R. sinken, wenn die Gährung eine lebhafte und vollständige sein soll.

Die Gährungsgefäße sind am besten große ovale, hölzerne, eisengebundene Kufen, weniger zu empfehlen sollen hölzerne Schraubenkästen sein, die, wenn sie eine

bedeutendere Größe haben sollen, schwer dicht zu halten sind.

Gemauerte Gruben, selbst mit Cement gedichtete, haben sich durchaus nicht bewährt, da der beste hydraulische Kalk dem leichten Nagen der bei der Gährung entwickelten Säure auf die Dauer nicht widersteht.

Nach vollendeter Gährung wird der über der Kohle stehende schleimige Schlamm abgehoben und die Kohle in irgend eine Waschmaschine gebracht.

Die Anwendung der nassen Gährung setzt den Zuckerfabrikanten in Verlegenheit, wohin er das faulige, höchst widerlich riechende Gährungswasser schaffen soll. Leider wird von den Polizeibehörden nicht streng genug auf Desinficirung dieses Wassers geachtet und sein Abfluß ohne Weiteres in Bäche und Flüsse, die natürlich durch dasselbe vergiftet werden, häufig gestattet. Zuweilen zwingt man den Fabrikanten, das Wasser durch Kalkzusatz zu desinficiren, oder durch Absetzenlassen in großen gemauerten Bassins von den suspendirten organischen Stoffen zu befreien.

Trockne Gährung. Bei der **trocknen Gährung** wird die Kohle in gemauerten oder von Brettern gebildeten Fächern von 3 bis 4 Fuß Höhe geschichtet und der Zersetzung überlassen. Durch die Wärme, die Feuchtigkeit und die eingeschlossene Luft begünstigt, tritt nun ein lebhafter Gährungs- und Verbrennungsproceß ein. Die Temperatur steigt indessen im Verhältniß zu der Menge der organischen Substanz, zur Wärme- und zum Luftzutritt in höherem oder geringerem Maße. Daß der Luftzutritt von vorzüglicher Wichtigkeit für den Verlauf der Zersetzung ist, beweist der Umstand, daß an den Stellen, wo die Kohle von den Arbeitern zufällig während des Eintragens festgetreten wurde, eine geringere Temperaturerhöhung stattfindet; die Verbrennung verläuft um so lebhafter, je lockerer die Kohle aufgeschichtet ist, je leichter die Luft im Innern der Haufen circuliren kann.

Die gährende Masse erhält sich auf der erhöhten Temperatur 5 bis 7 Tage; dann beginnt die Temperatur zu sinken, bis dann nach etwa 2 Tagen die Zersetzung beendet ist; die ganze Dauer der trocknen Gährung kann man auf mindestens 9 bis 11 Tage berechnen.

Das empirische Zeichen der Beendigung der trocknen Gährung ist das vollständige Verschwinden des dem gebrauchten Spodium eigenthümlichen Geruches, der im Verlauf der Gährung an Intensität zugenommen hat.

Vorzüge der trocknen Gährung vor der nassen. Ueber die Vorzüge der nassen nnd trocknen Gährung wird lebhaft gestritten. Daß die Zersetzung der organischen Substanzen bei der nassen Gährung bei weitem nicht so vollständig als bei der trocknen Gährung ist, beweist die geringere Temperaturerhöhung bei ersterem Verfahren. Denn während bei der nassen Gährung die Temperatur nur um einige Grade, nicht mehr, als die Zersetzung des Zuckers durch die Gährung für sich allein bedingt, steigt, erhebt sie sich bei der trocknen Gährung rasch gegen 50 bis 60° R. und erhält sich dort 5 bis 7 Tage, eine Temperatur, die von einer Energie der Zersetzung zeugt, der so leicht keiner der auf der Kohle niedergeschlagenen organischen Stoffe widerstehen mag.

Bei der nassen Gährung wird also fast nur der Zucker zersetzt, weniger die Proteïnstoffe, ein Umstand, der daran zu erkennen ist, daß Kohle, welche eben die nasse Gährung beendet hat, in Haufen geschichtet noch einmal die trockne Gährung, wenn auch mit geringerer Energie, durchmacht. Trotz dieses Vortheils der trocknen Gährung findet man die nasse Gährung gewiß noch ebenso häufig angewendet als die trockne, und zwar hauptsächlich deshalb, weil die nasse Gährung in 5 bis 7 Tagen beendet ist, während zur trocknen Gährung mindestens 9 bis 11 Tage erforderlich sind.

Adolphi's Verfahren der Gährung. Adolphi geht auf Peyron's alte Methode zurück und räth, die Gährung in den Filtern selbst vorzunehmen. Nach dem Aussüßen mit siedendem Wasser wird die Kohle durch Ueberfließenlassen von Wasser von 25 bis 30° R. auf die zur Gährung geeignetste Temperatur gebracht und dann das Wasser abgelassen. Da die Kohle in den Filtern, vor Abkühlung geschützt, im heißesten Theile des Fabrikgebäudes steht, so verläuft die Gährung in denselben sehr energisch; nach 2 bis 3 Tagen entfernt man die schon gelösten Stoffe durch Auswaschen mit siedendem Wasser, bringt die Kohle wieder auf 26 bis 30° R. und überläßt sie zwei Tage der Nachgährung, die viel weniger energisch verläuft als die erste Gährung. Das Filter wird dann abermals mit heißem Wasser ausgewaschen, mit gespannten Dämpfen ausgedämpft, die Kohle aus den Filtern geräumt und nach der Brennerei gebracht.

Zur Ausführung von Adolphi's Vorschlag ist die Aufstellung einer bedeutend größeren Anzahl von Filtern, als bei dem jetzt gebräuchlichen Gährungsverfahren, nicht zu umgehen. Jedenfalls ist die Reinigung der Kohle, da auch das Waschen unter Druck geschehen kann, eine vorzügliche, die Ersparung an Transportkosten einleuchtend (nach Adolphi's Verfahren hat die Kohle nur **einen** Transport, vom Filter nach der Brennerei, durchzumachen, während beim gewöhnlichen Verfahren die Kohle aus den Filtern in die Bottiche, aus diesen in Fächer, dann zum Waschen wieder in die Bottiche und dann erst in die Brennerei geschafft werden muß, was nicht allein Unkosten, sondern auch eine größere Abnutzung der Kohle verursacht). Ob aber dieser Vortheil neben der Ersparung der Anschaffungs- und Erhaltungskosten der Bottiche und sonstigen Gährungsgelasse die bedeutende Mehrausgabe für die Filter zu decken im Stande ist, muß dem Ermessen der Praktiker anheimgegeben werden.

Halbnasse Gährung. Bei der **halbnassen Gährung** läßt man die Kohle in Bottichen mit Wasser übergossen 12 bis 18 Stunden stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kohle aus den Bottichen in Haufen, bedeckt sie mit Tüchern und übergießt wiederholt, je nach der Intensität der Gährung mit warmem oder kaltem Wasser, so daß während der Gährung schon eine Auslaugung der löslich gemachten Stoffe stattfindet. Der Fußboden im Gährungslocal muß deshalb

von Steinen, etwas geneigt angelegt sein, um das abfließende Wasser schnell fortzuführen.

Entkalken der Kohle. Die Entfernung des von der Kohle absorbirten Kalks ist vollständig nur durch eine Behandlung mit Salzsäure zu ermöglichen. Salzsäure ist sowohl die billigste als auch die zweckmäßigste Säure, da sie mit dem Kalk das leichtlöslichste Salz, das Chlorcalcium bildet. Alle Methoden, welche eine Umgehung der Anwendung von Salzsäure bezweckten, haben sich nicht bewährt. Es ist z. B. vielfach gerathen, die Filter nicht vollständig auszuwaschen, um eine lebhaftere Gährung und die Bildung einer größeren Menge von Essigsäure zu veranlassen. Durch die Essigsäure wird allerdings auch eine lösende Wirkung auf den Kalk ausgeübt werden, da aber der absorbirte Kalk durch Essigsäure, selbst durch ziemlich concentrirte, nur schwer gelöst wird, so kann die Entfernung des Kalks nach diesem Verfahren keine vollständige sein. Außerdem ist durch Vermehrung der Salzsäuremenge beim Entkalken dasselbe auf weit billigerem Wege als durch das Opfern einer nicht unbedeutenden Quantität Zucker zu erreichen.

Die Lösung des Kalks muß mit sehr verdünnter Salzsäure vorgenommen werden, damit nicht durch zu energische Entwicklung von Kohlensäure und durch Auflösung von phosphorsaurem Kalk, wie es bei Anwendung von zu starker Säure sicher der Fall sein würde, die einzelnen Theile der Knochenkohle in ihrem Zusammenhange gestört und in ein feines Pulver verwandelt werden, welches, wie schon öfters erwähnt, sich bei weitem nicht in dem Maße als die gekörnte Kohle zum Entfärben eignet, leicht durch die Filter geht und in der Flüssigkeit aufgeschwemmt bleibt.

Die anzuwendende Salzsäuremenge richtet sich natürlich nach dem Gehalt der Knochenkohle an absorbirtem Kalk, denn nur von der Entfernung dieses kann die Rede sein. Wollte man der Kohle auch den aus den Knochen herrührenden kohlensauren Kalk durch die Säure entziehen, so würde man damit unfehlbar ihr Korn zerstören, da dieser kohlensaure Kalk so eng verbunden mit dem phosphorsauren Kalk sich in der Kohle abgelagert findet, daß eine Lösung des einen ohne gleichzeitige Lösung des anderen vollständig unmöglich ist. Sehr zutreffend bezeichnet Otto deshalb den aus den Knochen herrührenden, nicht erst später absorbirten kohlensauren Kalk als Constitutionskalk, und achtet mit der größten Sorgfalt darauf, denselben der Kohle zu erhalten. Ehe man die große Wichtigkeit der Entfernung des Kalks beim Wiederbelebungsproceß erkannt hatte, begnügte man sich damit, die Kohle von Zeit zu Zeit mit einer willkürlichen Menge Salzsäure, etwa 1 bis 1 $^1/_2$ Proc., zu behandeln, während jetzt der Säuerungsproceß regelmäßig bei jeder Wiederbelebung angewendet und fast stets die nöthige Salzsäuremenge aus einer Bestimmung des Kalks berechnet wird.

Die gewöhnliche rohe Salzsäure hat in der Regel ein specifisches Gewicht von 1,16 bis 1,17 und enthält 30 bis 35 Proc. reine Salzsäure. Ein Pfund dieser Säure löst 0,44 Pfd. kohlensauren Kalk, also bedarf je 1 Proc. kohlensaurer Kalk in der Knochenkohle 2 $^1/_4$ Pfd. der rohen Salzsäure zur Lösung.

Folgende aus Otto's „Landwirthschaftlichen Gewerben" entnommene Tabelle giebt das Auflösungsvermögen der Salzsäure von verschiedenen specifischen Gewichten für kohlensauren Kalk an. Bequem für die Praxis sind die Reductionen auf die sich in jeder Fabrik vorfindende Brix'sche Spindel.

100 Pfd. Salzsäure von:

Graden Brix.	Graden Beaumé.	Spec. Gew.	enthalten Salzsäure. Pfunde.	lösen kohlensauren Kalk. Pfunde.
40,0	22,0	1,180	36,3	49,7
39,5	21,5	1,176	35,5	48,6
38,3	21,0	1,170	34,2	47,0
37,4	20,5	1,166	33,4	45,8
36,4	20,0	1,161	32,5	44,5
35,5	19,5	1,156	31,5	43,3
34,5	19,0	1,152	30,5	42,0
33,6	18,5	1,147	29,7	40,8
32,7	18,0	1,143	29,0	39,7
31,8	17,5	1,138	28,0	38,5
30,8	17,0	1,134	27,0	37,0
29,8	16,5	1,128	26,0	35,7
29,0	16,0	1,125	25,3	34,7
28,0	15,5	1,120	24,5	33,5

Daß die zum Entkalken zu benutzende Säure frei von Schwefelsäure und auch von schwefliger Säure sein muß, wird später noch ausführlich behandelt werden.

Ueber die Zeit der Behandlung der Knochenkohle mit Salzsäure weichen die Ansichten der Techniker sehr von einander ab.

Vielfach wird die Knochenkohle nach dem Gährungsproceß, nach Adolphi sogar nach dem Glühen, in den meisten Fällen aber vor dem Gährungsproceß mit Salzsäure behandelt. Wenn die ältere, früher allgemein geltende Ansicht, die Kohle absorbire den Kalk aus den Zuckersäften als Aetzkalk, oder als Aetzkalk in Verbindung mit kohlensaurem Kalk, die richtige ist, so ist es entschieden rationell, die Kohle vor dem Gährungsprocesse zu säuern. Der Aetzkalk ist in der Säure viel leichter löslich, als der kohlensaure Kalk, zu welchem er im Verlauf der Gährung wird. Der Aetzkalk löst sich schnell in der Säure, neutralisirt dieselbe und verhindert ihre Einwirkung auf den Constitutionskalk. Die Kohlensäureentwicklung ist ferner von hinderndem Einfluß dadurch, daß sich die Poren der Kohle mit dem Kohlensäuregas anfüllen und der Säure den Eintritt verbieten; ferner dadurch, daß sich die Kohlensäure in Blasen schützend um die einzelnen Körner der Kohle lagert, und daß in Folge dessen einzelne Theile der Kohle übermäßig, andere nur sehr wenig von der Salzsäure angegriffen werden. Seit jedoch durch Stammer's und Anthon's Untersuchungen als im höchsten Grade wahrscheinlich zu betrachten ist, daß der Kalk in der Knochenkohle nur als kohlensaurer Kalk enthalten ist und die Annahme von Aetzkalk in der Kohle durch falsche, in Folge der Löslichkeit von phosphorsaurem Kalk in Salmiaklösung zu hoch ausgefallene

Analysen veranlaßt ist, kann man die Vortheile des Säurens vor dem Gährungsproceß nicht mehr einsehen und muß es vielmehr als gleichgültig für die Wirksamkeit des Säuerungsprocesses erklären, ob derselbe vor oder nach der Gährung vorgenommen wird, aber, wie schon erwähnt, nur dann, wenn die Kohle keinen Aetzkalk enthält; im anderen Falle ist die Vornahme des Säuerungsprocesses vor der Gährung anzurathen.

Die Salzsäure muß, ehe sie auf die Knochenkohle gebracht wird, mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt sein; Hobek räth, die Säure mit so viel Wasser verdünnt anzuwenden, daß dadurch gerade die Zwischenräume des zu säuernden Spodiums ausgefüllt werden (etwa 30 Proc. des trocknen Spodiums).

Mit großer Sorgfalt ist ferner auf eine vollkommen gleichmäßige Vertheilung der Säure in der Kohle zu sehen, um zu vermeiden, daß weder concentrirte Säure mit nur einem Theil der Kohle in Berührung kommt, noch daß ein anderer Theil der Kohle der Einwirkung der Säure gar nicht unterworfen wird. Es ist deshalb ein stetes Umrühren des Spodiums nicht genug zu empfehlen.

Gewöhnlich geschieht das Umrühren nur mit Holzscheiten, und wo auch ordentliche Krücken vorhanden sind, werden diese nicht gehörig angewendet, weil die Arbeiter die Belästigung durch die sauren Dämpfe scheuen.

Schatten bringt die zu säuernde Kohle in einen Bottich, der am Boden mit einem Zapfloch versehen ist. Ueber diesem Bottich befindet sich ein kleineres Gefäß, welches am Boden gleichfalls ein Zapfloch besitzt und in welchem die Salzsäure von der passenden Verdünnung bereitet wird. Die Verdünnung geschieht mit lauwarmem Wasser von 28 bis 30° R. Man läßt die Säure aus dem oberen Gefäß schnell auf die Kohle im unteren Bottich fließen, die Lösung des Kalks erfolgt schnell und die Säure steht, vollkommen gesättigt, in ruhiger Schicht über der Kohle. Hierauf öffnet man das Zapfloch des unteren Bottichs, bringt durch Eimer oder Pumpen die von der Kohle ablaufende Flüssigkeit wieder in das obere Gefäß und wiederholt unter Zusatz von 1 Proc. Salzsäure diese Operation, bis eine schwache, aber deutlich bemerkbare Gasentwicklung von der Kohle ausgeht und einige Zeit (etwa 10 Minuten) anhält. Die beim ersten Versuch gefundene Säuremenge kann man getrost für die folgenden Portionen gleich auf einmal zur Kohle hinzubringen.

Hobek empfiehlt zum Säuern der Kohle folgende Einrichtung:

In einem runden Säuerungsbottich befindet sich eine mit Armen versehene verticale Welle. Die Stellung der Arme ist eine solche, daß dieselben mit ihrem Querschnitt mit der Achse einen Winkel bilden und daß bei richtiger Drehung der Welle die Flüssigkeit über diese schiefe Fläche gleitend nach oben geschoben und eine vollständige Vermischung der Säure mit dem Wasser bewirkt wird. Der Bottich ist mit einem Deckel versehen, um den Arbeiter vor den lästigen Dämpfen der Salzsäure zu schützen. Der Deckel besitzt eine Oeffnung zum Nachgießen der Säure; die Salz-...ons werden in ihr umgestürzt und bleiben dort so lange, bis ein frisches Gefäß nöthig ist, damit auch hier keine Dämpfe entweichen.

Zum Ablassen der Chlorcalciumlösung dient ein Holzstutzen mit daran befestigtem Kautschukschlauch, den Verschluß bewirkt eine quetschhahnähnliche Einrichtung.

Um eine gleichmäßige Vertheilung von Säure und Kohle ohne eine umständliche und kostspielige Einrichtung zu bewirken, bereitet man in einigen Fabriken die verdünnte Säure in dem Säuerungsbottich und trägt in diese die Kohle möglichst auf einmal ein.

Um die Knochenkohle möglichst schnell und gleichmäßig mit der Salzsäure zu mischen, verwendet Krauschitz einen 11 Fuß langen, 33 Zoll breiten und 29 Zoll hohen Kasten von starkem Holz, der durch Fallthüren zu verschließen ist. Die Säure wird in dem Kasten bereitet und die zu entkalkende Knochenkohle auf den Fallthüren aufgehäuft. Durch Niederlassen der Fallthüren fällt dieselbe plötzlich in die Säure, so daß eine gleichmäßige Berührung aller Knochenkohletheilchen mit der Säure erreicht wird.

Die Säure muß, wie schon erwähnt, gerade die Zwischenräume der Kohle ausfüllen, sie darf nicht in einer mehrere Zoll hohen Schicht über der Kohle stehen, da sonst die oberen Schichten durch den Säureüberschuß angegriffen und in Schlamm verwandelt werden. Die Entstehung solchen Schlammes schadet der Güte des Zuckers, wenn man nicht durch eine ganz besonders gute Wäsche dafür Sorge trägt, denselben abzuschlämmen. Eine Temperatur von 25 bis 30° R. wird von allen Praktikern als die günstigste für den regelmäßigen Verlauf der Säuerung angegeben. Nimmt man die Säuerung vor der Gährung vor, so hat man zugleich den Vortheil, die Kohle nach Vollendung der Säuerung in einer für die Gährung gerade günstigen Temperatur zu haben. Befürchtet man eine zu energische Einwirkung der Säure bei dieser Temperatur, so läßt man die verdünnte Säure kalt auffließen, läßt ab, wenn ein großer Theil der Säure neutralisirt ist, erwärmt nun erst auf 25 bis 30° R. und gießt die Säure von Neuem auf.

Eine eigenthümliche, jedoch von sehr vielen Praktikern behauptete Thatsache, welche wissenschaftlich nicht erklärt werden kann, ist die, daß dieselbe Menge Kalk in einer neuen Kohle weniger Säure zur Lösung bedarf, als in einer alten, oft gebrauchten und wiederbelebten.

Entkalkung der Kohle nach Beanes. Beanes hat sich für England eine neue Methode, den Kalk aus der gebrauchten Knochenkohle zu entfernen, patentiren lassen, ohne gleichzeitig phosphorsauren Kalk zu lösen und somit die Structur der Knochenkohle anzugreifen.

Beanes sättigt die trockne, erwärmte Kohle vollständig mit Salzsäuregas und mischt mit dieser gesättigten Kohle eine neue Portion mit Salzsäure nicht behandelter Kohle. Das in den Poren der gesättigten Kohle verdichtete Gas wird von der neuen Kohle aufgenommen und durch den Kalkgehalt derselben neutralisirt. Nach dem Auswaschen der löslich gemachten Salze wird die Kohle in gewöhnlicher Weise geglüht.

Das Beanes'sche Verfahren soll sich nicht allein

zur Behandlung schon gebrauchter Kohle eignen, sondern auch anwendbar sein für frische Kohle, und deren Entfärbungsvermögen oft um das Doppelte erhöhen; Erfahrungen in deutschen Zuckerfabriken sind jedoch über dasselbe noch nicht bekannt. Anzunehmen ist jedenfalls, daß eine Behandlung von frischer Kohle mit Salzsäuregas, also eine Entfernung des Constitutionskalks, den man nach allen anderen Methoden der Kohle sorgfältig zu erhalten bestrebt ist, die Kohle mürbe und bröcklig macht und daß, wenn auch durch eine solche Behandlung ihr Entfärbungsvermögen bedeutend vergrößert wird, dasselbe lediglich auf Kosten ihrer Haltbarkeit geschieht.

Reinigung der Kohle durch kaustisches Natron oder Soda. Die lästigste von allen Operationen der Wiederbelebung ist ohne Zweifel die Gährung, nicht allein wegen der übelriechenden Abfälle und sonstigen Unannehmlichkeiten, welche sie mit sich bringt, sondern hauptsächlich wegen der langen Zeit, die sie in Anspruch nimmt und die Kohle dem Fabrikbetriebe entzieht. Nach dem Verfahren der nassen Gährung gebraucht man mindestens 5 bis 7 Tage, nach dem der trocknen Gährung aber viel mehr, 9 bis 11 Tage, nach einigen Angaben sogar 3 Wochen, zur vollständigen Beendigung dieser Operation. Man muß deshalb über ein entsprechend größeres Quantum von Knochenkohle zu disponiren haben, als nöthig wäre, wenn die Gährung nur 1 oder 2 Tage in Anspruch nähme.

Es ist daher in neuerer Zeit in einigen Fabriken die Gährung vollständig aufgegeben und an ihre Stelle ein Auskochen der Knochenkohle mit kaustischem Natron getreten. Umfassende Berichte über dieses Verfahren liegen noch nicht vor, für dasselbe spricht jedoch seine Einführung in mehreren großen Fabriken, die von renommirten technischen Dirigenten geleitet sind.

Anwendung des ammoniakalischen Condensationswassers der Robert'schen Apparate zur Reinigung der Kohle. In der Zuckerfabrik Söllingen (Braunschweig) verwendet Fabrikdirector Eißfeldt zur Reinigung der Knochenkohle mit großem Erfolge das ammoniakalische Brüdemwasser der Robert'schen Apparate. Nach brieflich von Herrn Eißfeldt mir zugegangenen Mittheilungen gebe ich Folgendes:

Die Wiederbelebung der Knochenknohle in Söllingen geschah früher nach dem allgemein bekannten eben beschriebenen Verfahren und theilte sich in folgende Operationen:

1) Unmittelbar nach dem Gebrauch Säuren nach Bedürfniß und Abspülen des gelösten Chlorcalciums.

2) Achttägige trockne Gährung.

3) Abspülen mit Wasser in Kochgefäßen in der Weise, daß das Wasser unter der Knochenkohle in das Gefäß eintritt und über derselben abfließt, bis das Wasser klar abläuft.

4) Kochen mit Sodalösung eine Stunde lang, darauf schwaches Säuern, Abspülen mit Wasser und

5) Waschen in der Klusemann'schen Waschmaschine, welchem wie gewöhnlich das Glühen folgt.

In der Campagne 1866/67 hat man bei 4 anstatt der Sodalösung das Condensations- (Brüdem-) Wasser angewendet; die Knochenkohle hat dabei einen normalen constanten Gipsgehalt von 0,6 Proc. behalten. Das Ammoniakwasser muß aber nicht allein zersetzend auf den Gips der Knochenkohle gewirkt, sondern auch derselben bedeutende Mengen von Kalk entzogen haben, es reichte zeitweise die Hälfte der in früheren Campagnen verwendeten Salzsäuremenge aus, um die Kohle auf ihrem erfahrungsmäßig günstigen Gehalt von 8 bis 9 Proc. kohlensaurem Kalk zu erhalten. Nach Eißfeldt's Angaben ist in Söllingen trotz der größten Sorgfalt niemals eine so wirksame Kohle erhalten, als mit der Anwendung des Brüdemwassers.

Vor Anwendung des Brüdemwassers ist es nach Eißfeldt nöthig, die Kohle sehr sorgfältig von allen anhängenden Producten der Gährung zu reinigen, man hat sonst nicht allein keinen Erfolg, sondern man schadet sich, indem eine graue, schlecht arbeitende Kohle resultirt.

Eißfeldt will, nachdem er den Werth des Brüdemwassers kennen gelernt hat, die Einrichtung dahin abändern, daß er nach der Gährung die Kohle zur möglichsten Reinigung mit gewöhnlichem Wasser die Klusemann'sche Wäsche passiren läßt, sodann mit Brüdemwasser eine Stunde lang kocht, mit destillirtem Wasser aus den Heizröhren abspült, darnach dämpft und glüht. Ammoniakbestimmungen im Brüdemwasser konnten leider, da die Campagne jetzt (Frühjahr 1867) vorüber, nicht mehr gemacht werden. Der Ammoniakgehalt ist übrigens erfahrungsmäßig (gleiche Zusammensetzung der Rüben vorausgesetzt) davon abhängig, ob mit mehr oder weniger Kalkzusatz gearbeitet wird. Bei starkem Kalkzusatz ist das Brüdemwasser bedeutend ammoniakreicher als bei schwachem.

In Söllingen wird mit ca. 2 Proc. Kalkzusatz (vom Gewicht der Rüben) gearbeitet und ein viel ammoniakärmeres Wasser erhalten, als in der Zuckerfabrik Hoiersdorf (Braunschweig), wo nach der sogenannten blanken Scheidung mit größerem Kalkzusatz verfahren wird. In letztgenannter Fabrik, wo gleichfalls die Kohle mit dem Brüdemwasser behandelt wird, war die entkalkende Wirkung des concentrirten Ammoniakwassers eine so bedeutende, daß der Dirigent sich genöthigt sah, das Wasser zu verdünnen.

Eißfeldt's Reinigungsverfahren erlaubt bedeutende Ersparnisse und läßt die Ausgabe an Soda, resp. kaustischem Natron ganz wegfallen; es kann, selbst wenn sich die hervorragend günstige Einwirkung des Ammoniakwassers auf die Beschaffenheit der Kohle nicht bestätigen sollte, in hohem Grade der Beachtung der Techniker empfohlen werden.

Verfahren von Leplay und Cuisinier. Wenn sich das in Frankreich unter großen Anpreisungen in die Welt gesetzte Verfahren von Leplay und Cuisinier bewährte, so würde damit ein großer Fortschritt in der Vereinfachung der Operationen der Wiederbelebung gegeben sein. Leplay und Cuisinier vermeiden nämlich die beiden umständlichsten Operationen der Wiederbelebung, die Gährung und das Glühen, kommen auf Peyron's Idee zurück und nehmen die Reinigung und Wiederbelebung der Kohle in den Filtern vor. Ihre Wiederbelebungsmethode besteht aus nachstehenden, nach einander folgenden Operationen:

1) Waschen der Kohle mit kochendem Wasser.

2) Waschen mit Wasser und Dampf.

3) Uebergießen mit einer kochenden Lösung kaustischen Natrons.

4) Ausdämpfen.

5) Waschen mit kochendem sodahaltigen Wasser.

6) Waschen mit kochendem Wasser.

7) Waschen mit kaltem Wasser.

8) Waschen mit kaltem angesäuerten Wasser.

9) Waschen mit kaltem Wasser.

10) Austropfenlassen.

11) Ausdämpfen.

Das Leplay und Cuisinier'sche Verfahren würde große Vortheile bieten, wenn es wirklich eine vollständige Reinigung der Kohle erlaubte, und große Ersparnisse durch Wegfallen der Wiederbelebungsöfen &c. ermöglichen.

Da aber weder Soda noch kaustisches Natron die niedergeschlagenen Verunreinigungen so vollständig aufzulösen im Stande sind, daß eine nachherige Glühung überflüssig wäre, und ferner bekannt ist, mit welchen Schwierigkeiten das Auswaschen der Salze aus der Kohle, selbst in den am besten construirten Waschmaschinen, verknüpft ist, so ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß Leplay's und Cuisinier's Verfahren Aussicht auf Erfolg hat.

Als Uebelstände des Verfahrens von Leplay und Cuisinier stellen sich ein schlechtes Verkochen der Zuckersäfte und eine Nachgährung der gewonnenen Zucker heraus (jedenfalls in Folge von schlechter Reinigung der Knochenkohle). Zur Vermeidung dieser Uebelstände wenden Leplay und Cuisinier einen Zusatz von einer eigenthümlichen pulverigen Knochenkohle (Noir épurant) zum Saft an. Dieser Zusatz kann nach ihren Angaben vor der Filtration, oder besser während des Verkochens geschehen; die nachherige Trennung des Saftes von der Kohle biete keine Schwierigkeiten.

Wenn auch möglicherweise durch eine eigenthümliche Bereitung des pulverigen Noir épurant die bekannten Uebelstände, welche die Anwendung der pulverförmigen Knochenkohle unmöglich machten, zu vermeiden sind, so ist immerhin eine Vermehrung der Operationen bei der so schon complicirten Zuckerfabrikation gewiß nicht rathsam.

Erwähnt sei hier, daß Leplay und Cuisinier die absorbirende Kraft der Knochenkohle bedeutend vermehren wollen dadurch, daß sie dieselbe mit einer Lösung von saurem phosphorsauren Kalk in Berührung bringen. Die Zersetzung geschähe nach der Gleichung:

$$3\,CaO\,PO_5 + CaO\,.\,2\,HO\,.\,PO_5 = 2\,(HO\;2\,CaO\,PO_5)$$

und der gebildete phosphorsaure Kalk mit 2 Aeq. Basis bedinge die Erhöhung der Absorptionskraft.

Abgesehen davon, daß die Wirkung des phosphorsauren Kalkes mit 2 Aeq. Basis sich auf die Absorption von Kalk aus den Zuckersäften (durch Bildung von $3\,CaO\,PO_5$) beschränken muß, kann eine solche Verbindung den Reinigungsproceß gar nicht überstehen, da sie durch kaustisches Natron und Soda zerstört und schon durch siedendes Wasser in sauren und neutralen phosphorsauren Kalk zersetzt wird; der gebildete saure phosphorsaure Kalk wird durch das Waschwasser entfernt und das zurückbleibende neutrale Salz kann gewiß eine Erhöhung der Absorptionskraft nicht herbeiführen, muß vielmehr durch Verstopfung der Poren der Kohle eher schädlich wirken. Sollte daher wirklich eine Vermehrung der entkalkenden Wirkung bewirkt werden, so müßten Leplay und Cuisinier die jedesmalige Behandlung der Knochenkohle mit saurem phosphorsauren Kalk in die Operationen ihres Wiederbelebungsverfahrens einschließen.

Entfernung des Gipses aus der Knochenkohle. Seit man den Gips als einen äußerst schädlichen Bestandtheil der Zuckersäfte erkannt hat, trägt man Sorge, denselben aus der Knochenkohle zu entfernen, es kommt daher zu den Operationen der Wiederbelebung, sobald es nöthig ist, die Behandlung der Knochenkohle mit Sodalösung hinzu.

Der Gips in den Zuckersäften ist der größte Feind des Zuckerfabrikanten, da er nicht allein das Krystallisiren des Zuckers beeinträchtigt, sondern auch dem krystallisirten Zucker, besonders der letzten Producte, einen bitteren Nachgeschmack verleiht. Glücklicherweise absorbirt die Knochenkohle den Gips mit großer Energie, der Gipsgehalt der Säfte häuft sich in den Kohlen an und kann aus diesen leicht entfernt werden. Die Entfernung des Gipses aus den Kohlen ist aber auch aus verschiedenen anderen Rücksichten geboten. Bei der Wiederbelebung schon gebrauchter Kohlen sind es immer die gipshaltigen Kohlen, welche am meisten an Kohlenstoff, also auch an Entfärbungsvermögen, in der Glühhitze verlieren, weil 1 Aeq. Gips sich mit 4 Aeq. Kohlenstoff umsetzt, nach der Gleichung:

$$CaO\,SO_3 + 4\,C = CaS + 4\,CO.$$

Fast unerklärlich ist es, wie noch vor kurzer Zeit, als man die Erfolge der Behandlung mit Sodalösung schon kannte, angerathen werden konnte, den Gips in der Kohle durch sehr starkes Glühen in Schwefelcalcium überzuführen, welches durch den Säurungsproceß beim Entkalken entfernt würde; denn erstens kann die Reduction des schwefelsauren Kalkes nur auf Kosten des so kostbaren Kohlenstoffgehalts der Kohle geschehen, und zweitens verträgt die Knochenkohle ein starkes Erhitzen, ohne wesentliche Beeinträchtigung ihrer absorbirenden Eigenschaften, durchaus nicht.

Schwefelcalcium in der Kohle. Außer dem Verlust an Kohlenstoff, der wohl in Betracht zu ziehen ist, haben gipshaltige Kohlen noch eine andere sehr unangenehme Eigenschaft, sie veranlassen häufig eine Schwarz- oder Grünfärbung der Zuckersäfte. Das aus dem Gips beim Glühen gebildete unlösliche Schwefelcalcium setzt sich nämlich mit den Alkalisalzen des Rübensaftes, unter Bildung von löslichen Schwefelalkalien, um, welche beim Fließen des Saftes durch kupferne Röhren oder beim Stehen in kupfernen Reservoirs Veranlassung zur Entstehung von sehr fein vertheiltem schwarzen Schwefelkupfer, das durch keine Filtration geschieden werden kann, geben. Das einzige Mittel gegen diesen Uebelstand, da auch ein Umkrystallisiren der durch Schwefelkalium verunreinigten Zucker nicht

vollständig zum Ziele führt, besteht in einem Ausbreiten des Zuckers in möglichst dünner Schicht, um durch steten Luftwechsel die Schwefelverbindungen in schwefelsaure Salze überzuführen.

Das Schwefelcalcium entsteht übrigens nicht allein durch das Glühen der gipshaltigen Kohle, sondern auch durch die reducirende Wirkung des bei der Gährung auftretenden Wasserstoffgases:

$$CaOSO_3 + 4H = CaS + 4HO.$$

Außerdem muß aber das bei der Gährung, durch Zersetzung der Proteïnverbindungen, frei werdende Schwefelwasserstoffgas Veranlassung zur Entstehung von Schwefelcalcium geben.

Qualitativ läßt sich das Vorkommen von Schwefelcalcium in einer Kohle sehr leicht durch Uebergießen mit Salzsäure nachweisen, außer der Kohlensäure entwickelt sich dann höchst übelriechendes Schwefelwasserstoffgas, welches, außer durch den Geruch, durch Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papiers nachgewiesen werden kann. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung des Schwefelcalciums, so ermittelt man durch Schmelzen der Kohle mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, oder chlorsaurem Kali und Soda, die Gesammtmenge des Schwefels und zieht von dieser diejenige Quantität von Schwefel ab, welche nach dem später zu beschreibenden Verfahren in Form von Gips gefunden wurde, die Differenz berechnet sich zu Schwefelcalcium. Näheres darüber in dem von der Untersuchung der Kohle handelnden Theil.

Quellen des Gipses in der Knochenkohle. Als Quellen des Gipses in der Kohle können angesehen werden:

Der Gehalt der zum Säuren gebrauchten Salzsäure an Schwefelsäure und schwefliger Säure. Eine Salzsäure, welche über $^1/_4$ Proc. dieser Säuren enthält, sollte zum Wiederbeleben gar nicht gebraucht werden. Stammer will den Schwefelsäuregehalt der Salzsäure durch Zusatz von reinem Kochsalz unschädlich machen, aber wohl kaum mit Erfolg; wahrscheinlich wird sich Kochsalz und Schwefelsäure bei der starken Verdünnung gar nicht umsetzen, und wenn diese Zersetzung auch einträte, so würde sich das gebildete schwefelsaure Natron mit dem beim Säuren der Kohlen entstehenden Chlorcalcium sofort zu Gips und Kochsalz umsetzen. Der Gehalt der rohen Salzsäure an schwefliger Säure ist zuweilen sehr bedeutend und übersteigt nach Schwarz häufig den an Schwefelsäure. Die Untersuchung der zum Entkalken zu benutzenden Säure nicht allein auf Schwefelsäure, sondern auch auf schweflige Säure erscheint deshalb rathsam. Die Untersuchung geschieht durch Zusatz von Stärkekleister und einer Auflösung von Jod in Jodkalium, zu der stark verdünnten Salzsäure. Ist schweflige Säure vorhanden, so kann man längere Zeit Jod zusetzen, ohne daß eine bleibende Blaufärbung eintritt.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure ist durch eine titrite Jodlösung vorzunehmen. Wenn sich größere Mengen finden, kann man übrigens den quantitativen Nachweis auch durch Reduction mit metallischem Zink führen. Die schweflige Säure wird durch dasselbe zu Schwefelwasserstoff reducirt, dieses entweicht beim gelinden Erwärmen und kann durch den Geruch und durch die Schwärzung von Bleipapier erkannt werden.

Ferner sind als Quellen des Gipses anzusehen, das Wasser und der Scheidekalk. Letzterer enthält den Gips entweder schon von Anfang an, oder derselbe entstand erst beim Brennen des Kalkes mit schwefelkieshaltiger fossiler Kohle. Der Gipsgehalt eines von Natur reinen Kalkes kann dadurch auf 0,5 bis 1,0 Proc. steigen; von diesem Gipsgehalt gehen erfahrungsmäßig $^2/_3$ in den Scheideschlamm, $^1/_3$ in den Saft über.

Auch die aus schwefelkieshaltigen Kohks bereitete, schweflige Säure enthaltende, Kohlensäure bewirkt nach Stammer die Bildung von Gips, während Kindler eine solche schädliche Wirkung bestreitet.

Die Entfernung des Gipses aus der Knochenkohle geschieht durch wäßrige Lösungen von kohlensauren Alkalien, die den vorhandenen schwefelsauren Kalk in der Weise zersetzen, daß einerseits kohlensaurer Kalk, andererseits in Wasser lösliches schwefelsaures Alkali gebildet wird. Die Arbeit zerfällt demnach in zwei Operationen:

1) In die Zersetzung des Gipses.

2) In die Wegschaffung des an die Stelle des Gipses getretenen kohlensauren Kalks.

Zur vollständigen Zersetzung des Gipses ist ein Erwärmen der Knochenkohle mit Soda- oder Potaschenlösung nothwendig.

Zur Aufnahme der zu behandelnden Kohle dient ein hölzerner runder Bottich, versehen mit einem hölzernen Siebboden, zum Ablassen der Flüssigkeit und einem Dampfrohr zum Erhitzen. Dasselbe ist, so weit es in die Flüssigkeit taucht, von Zinn gefertigt und an seinem unteren Ende nach oben gekrümmt. Durch den aus dem Zinnrohr ausströmenden Dampf wird die Flüssigkeit sowohl zum Sieden, als auch in eine lebhafte Circulation gebracht.

Nachdem der Dampfhahn geöffnet worden, gießt man ca. 1 Proc. Soda, in Wasser gelöst, in den Bottich. Sobald die Circulation der Flüssigkeit eintritt, beginnt die Zersetzung des Gipses und ist vollendet, wenn nach erneuten Zusätzen von Sodalösung durch Lackmuspapier ein kleiner Ueberschuß des Zersetzungsmittels angezeigt wird. Der Dampf wird nun abgesperrt, die Kohle einige Male mit Wasser gewaschen und das Wasser, sobald es beginnt leidlich klar abzulaufen, durch Oeffnen des Dampfhahns wieder zum Sieden erhitzt. Es wird nun vorsichtig Salzsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier eben röthet. Das chlorcalciumhaltige Wasser wird dann abgelassen und die Kohle am besten durch circulirendes heißes Wasser rein gewaschen. Sie ist nun zum Wiederbeleben fertig.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren ist natürlich vorausgesetzt, daß durch Behandlung mit Salzsäure der aus den Zuckersäften aufgenommene Kalk entfernt war.

Will man die Entfernung des Gipses ohne vorherige Gährung bewirken, so behandelt man die Kohle

in den Bottichen zuerst mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, wäscht die Salzsäure aus und verfährt weiter wie oben.

Die Gipsentfernung kann auch nach dem Glühen geschehen, ist aber vor dem Glühen mehr zu empfehlen, da durch die Soda noch mancherlei organische Stoffe gelöst werden, die von der Gährung übergeblieben waren.

Die Menge der zum Entgipsen anzuwendenden Soda muß in jedem Falle eine so große sein, daß auf 1 Aeq. Gips 2 Aeq. Soda kommen; die chemische Formel:

$$CaO\,SO_3 + NaO\,CO_2 = CaO\,CO_2 + NaO\,SO_3$$

erfordert zwar nur 1 Aeq. Soda auf 1 Aeq. Gips, die Zersetzung ist jedoch nur bei Anwendung der doppelten Sodamenge eine annähernd vollständige.

Das Entgipsen kann ebenso gut durch kaustisches Natron als durch Soda geschehen. Bei gleichen Preisen beider Verbindungen ist es ziemlich gleich, welche von beiden gebraucht wird, wenn nicht etwa anderweitige Rücksichten, z. B. die energischere Wirkung auf die durch die Gährung nicht entfernten organischen Verbindungen für das kaustische Natron sprechen.

Waschen der Knochenkohle. Haben die Kohlen die Operationen des Gährens, des Säuerns und die Behandlung mit Soda überstanden, so enthalten sie in ihren Poren eine große Menge von Salzen, welche durch Waschen mit Wasser entfernt werden müssen.

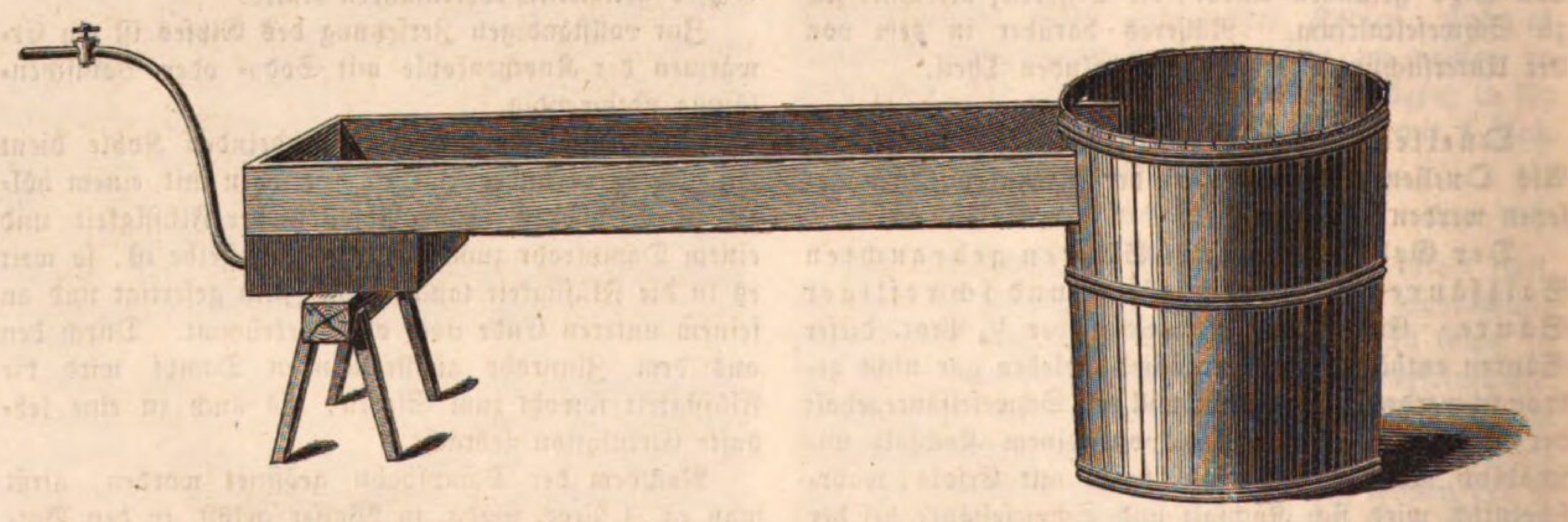
Handwäsche der Knochenkohle. Früher nahm man die Wäsche allgemein mit der Hand vor und schaufelte die Kohlen in langen Kästen unter stetem Zufluß von Wasser hin und her. Fig. 1010 und 1011 zeigen eine Einrichtung für Handwäsche. Die Kohle wurde mit der siebartigen Schaufel dem Wasserstrom entgegengeführt; in dem runden Fasse setzten sich die abgeschlämmten feinen Partikelchen als Schlamm zu Boden. Die Wäsche war nach diesem Verfahren eine gute, die Abnutzung der Kohle durch Reibung der einzelnen Körner an einander keine sehr bedeutende. Seit der Steigerung der Arbeitslöhne hat man jedoch die Handwäsche als zu theuer in den meisten Fabriken aufgegeben und Waschmaschinen der verschiedensten Construction eingeführt. Alle Arten von Waschmaschinen arbeiten schneller als die Handwäsche, die meisten leiden aber an folgenden Uebelständen: einem bedeutenden Verlust an Kohle, einem Poliren derselben an den Flächen und Kanten zum Schaden der Porosität und endlich an einem zu großen Wasserverbrauch.

Fig. 1010.



Der Wasserverbrauch wird dadurch möglichst beschränkt, daß man die Kohle durch die Maschinen dem Wasserstrom entgegenführen läßt, so daß immer frisches Wasser mit schon ziemlich gereinigter Kohle in Berührung kommt. So geschah es schon bei der ältesten Construction der Waschmaschine, die folgende Einrichtung besitzt:

Fig. 1011.



In einem kegelförmigen Fasse, dessen kleinerer Boden behuf Auswurfs der Kohle ausgeschnitten ist, befindet sich eine Schnecke von Holz, mit zahlreichen Löchern durchbohrt, um dem ihr entgegenfließenden Wasser Abzug genug zu gewähren. Die Schnecke schiebt die durch einen Rumpf am entgegengesetzten Ende eingeworfene Kohle bei jeder Umdrehung langsam vorwärts und bringt dieselbe auf ihrem Wege mit demjenigen Wasser zusammen, in welchem die vorangegangene Kohle sich schon befand, bis endlich die Kohle, in den letzten Windungen der Schnecke angekommen, von dem frisch eintretenden Wasser bespült, durch einen an der letzten ufel angebrachten Auswurf aus dem Wasser her- ben und zum Fasse hinausgeworfen wird.

Zur vollständigen Wäsche ist es nöthig, daß die Kohle während der Fortbewegung gerührt und umgewühlt wird; diese Bewegung bewirken sechs, an der Peripherie der Schnecke nach der Länge derselben hochkantig angebrachte Schienen, welche mit einer geringen Abweichung von der Richtung der Radien gegen die Schnecke geneigt sind.

Die Schnecke darf in der Minute nicht mehr als zwölf Umdrehungen machen, da sie bei einer schnelleren Bewegung Wasser auswirft.

Waschmaschine von Hoffmann. Die von Hoffmann construirte Waschmaschine vermeidet die Umdrehung von Schaufeln gegen eine feststehende Umgebung und verhindert das Zerquetschen einzelner kleiner Kohlekörnchen, das bei der vorigen Construction nicht umgangen werden konnte. Dieselbe besteht aus einem sich drehenden Cylinder, dessen Mantel faßartig aus Bohlen zusammengesetzt und mit eisernen Bändern umlegt ist. Die innere Wandung dieses Mantels ist

auf eine eigenthümliche Weise dergestalt mit kurzen Schaufelwerken besetzt, daß die zu waschende Kohle während der Drehung durch jenes Schaufelwerk mitgenommen und nach dem anderen Ende, wo frisches Wasser einströmt, fortgeschoben wird. Dabei findet während jeder Umdrehung des Cylinders abwechselnd ein Herausheben der Kohle aus dem der Länge nach durchfließenden Wasser und ein Rückfallen in dasselbe Statt, bis sie ganz rein am anderen Ende des Cylinders ankommt und hier, nach dem letzten Emporheben durch das Schaufelwerk, bei ihrem Zurückfallen von einem schrägen Brett aufgefangen und abrutschend auf demselben aus der Wäsche geführt wird. Der Waschcylinder hat keine Welle, sondern ruht auf vier Frictionsscheiben, deren Zapfen in Lagern laufen. Die Maschine verarbeitet in 12 Stunden ca. 180 Ctnr. Knochenkohle.

Waschmaschine von Hoppe. Die Knochenkohle-Waschmaschine von Hoppe besteht aus einer Siebvorrichtung. Die zu waschende Knochenkohle fällt durch einen Schuh aus einem oberhalb angebrachten Rumpfe auf ein 9 bis 10 Fuß langes, ziemlich wagerecht aufgehängtes Sieb, welches in fortwährend stoßender Bewegung erhalten wird, so daß die Kohle von der einen Seite des Rumpfes langsam nach der anderen hinrückt.

Das Sieb ist aus dreikantigen Messingstäben gefertigt, welche, je nachdem man das Aussieben der Kohle haben will, näher oder weiter von einander entfernt sind. Die einzelnen Stäbe ruhen in vier darunter fest angebrachten, kammartig ausgefeilten Messingunterlagen. Auf dem Siebe befinden sich sieben Wender, d. h. kurze, sanft ansteigende schiefe Ebenen, welche die Kohle umwenden, so daß sie von allen Seiten vom Wasser bespült wird.

Ueber der ganzen Länge des Siebes verläuft ein auf der unteren Seite brausenartig durchlöchertes Wasserrohr. Das Wasser kommt mit solchem Druck auf die Kohle, daß dieselbe immer locker aufliegt und sich auch schon ohne die Wender umwendet.

Ein unter dem Siebe angebrachter Kasten nimmt das Wasser mit der ausgesiebten Staubkohle auf.

Die Siebmaschine von Hoppe verhindert das durch eine Schneckenvorrichtung nie ganz zu vermeidende Zerdrücken der Kohle, namentlich der porösesten Theile derselben, ebenso wie ein bei Waschtrommeln vorkommendes Abrunden der einzelnen Körner.

Clusemann's Waschmaschine ist der Hoppe'schen sehr ähnlich.

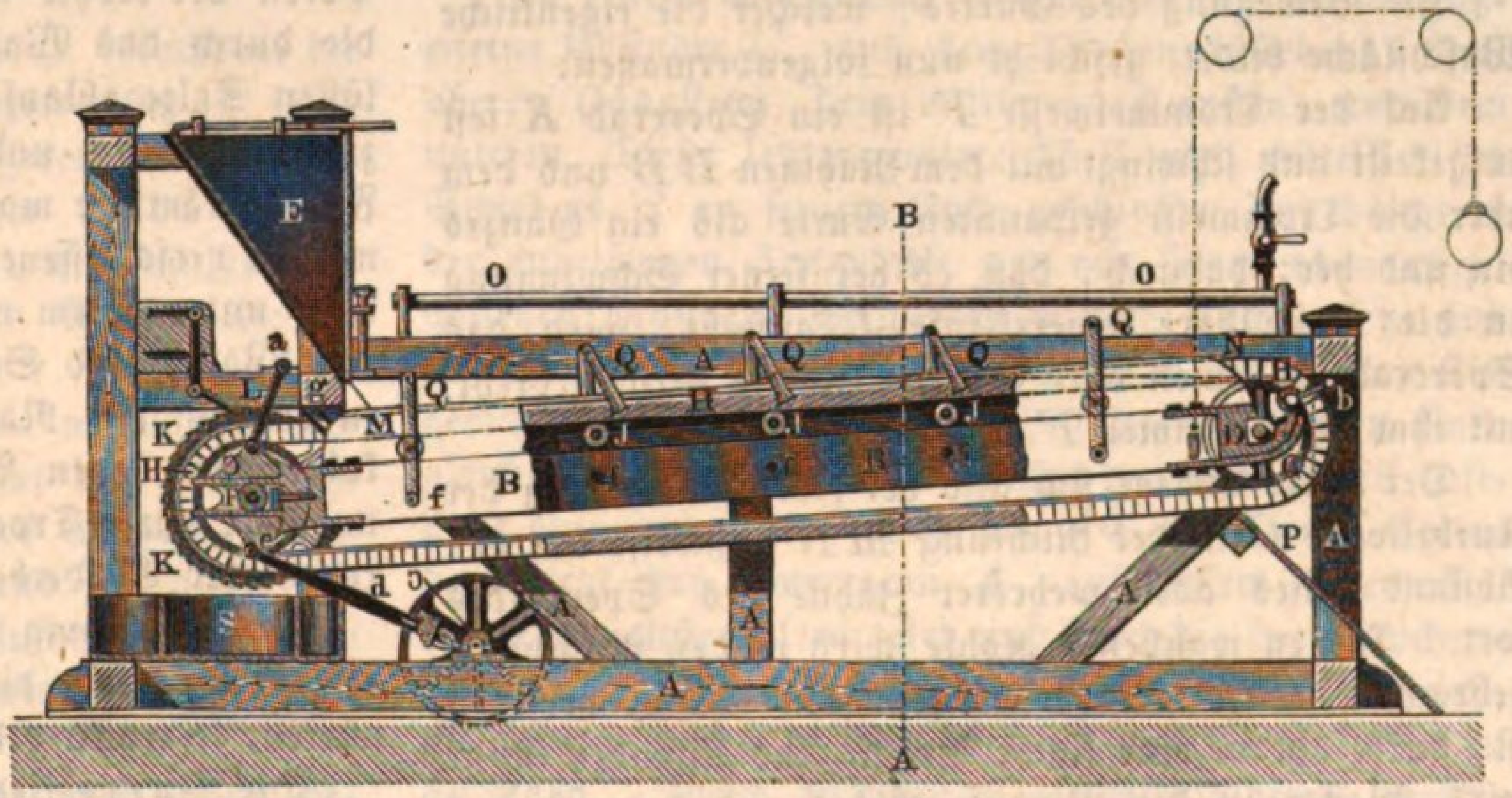
Centrifugal-Kohlen-Waschmaschine. Die Centrifugal-Kohlen-Waschmaschine besteht aus einer einfachen Centrifuge und unterscheidet sich von dieser nur in so weit, als die Rückwandung des Korbes nicht in senkrechter, sondern in schräger Richtung aufsteigt.

Nach dem Beschicken der Maschine steigt die Knochenkohle gleich bei den ersten Umgängen an der schrägen Wandung des inneren Siebkorbes in die Höhe und vertheilt sich hier gleichmäßig. Man giebt der Kohle nun durch einen angebrachten Schlauch eine schwache Wasserdecke, dann dämpft man die ganze Füllung durch einen zweiten Schlauch, der Dampf führt gehörig ab, man reinigt sie darauf gründlich durch einen stärkeren Wasserzufluß, bis das ablaufende Wasser klar ist.

Die Operation dauert kaum 15 Minuten und hat den Vortheil, daß die feinen Kohletheile nicht verloren gehen, sondern mit der gröberen Kohle vereinigt in der Siebtrommel bleiben, daß die an der Siebwandung ruhig klebende Kohle nicht im mindesten ramponirt und abgeschliffen wird und endlich, daß das Dämpfen in Behältern vor dem Glühen erspart werden kann, wenn man der Centrifuge Zeit läßt, das Schwarz ziemlich trocken wieder auszuschleudern.

Eine von Kutscher construirte Waschmaschine, welche im Wesentlichen ganz den Setzmaschinen der

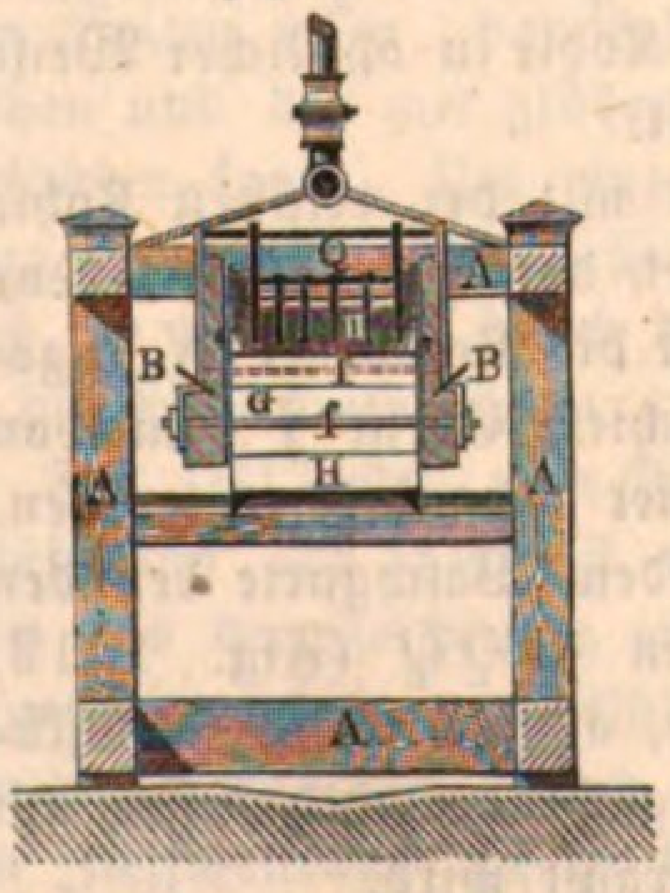
Fig. 1012.



Hüttenwerke gleicht, findet sich ausführlich beschrieben in Otto's landwirthschaftlichen Gewerben Bd. 2, S. 325.

Waschmaschine von Lehmann. Die für Preußen patentirte Lehmann'sche Knochenkohle-Waschmaschine ist in Fig. 1012 bis 1015 dargestellt. Fig. 1012 stellt die Maschine in der Längenansicht dar, wobei einige Theile im Durchschnitt gezeichnet sind, um die Zeichnung verständlicher zu machen.

Fig. 1013.



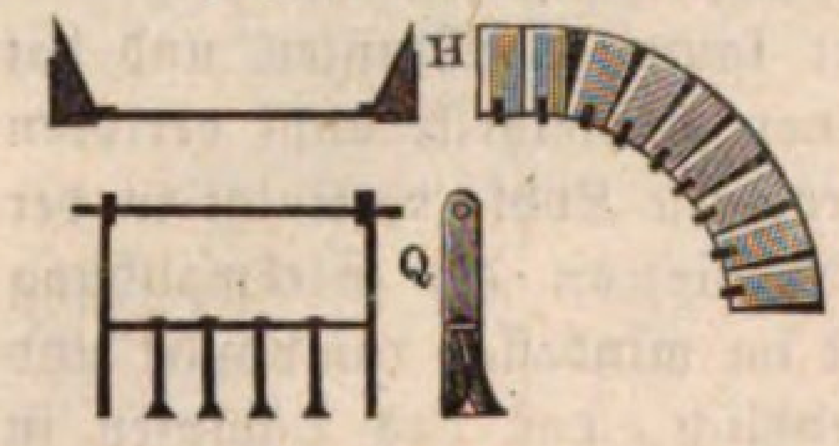
An einem Gestell *AAA* von Holz ist ein Rahmen *BB* durch je zwei Hebel *a* und *b* am hinteren und vorderen Ende aufgehängt. Durch eine Welle mit Doppelkurbel *c*, von einer Riemscheibe bewegt, überträgt sich die Bewegung mittelst zweier Pleuelstangen *d* und *e* auf den Rahmen *BB*; derselbe erhält dadurch eine hin- und herschwingende Bewegung, und weil die Hebel *a* und *b* verschieden lang gewählt

sind, so findet an dem einen Ende eine mehr steigende und fallende Bewegung Statt, als am anderen.

Der Rahmen selbst besteht aus zwei Wangen BB (Fig. 1012 und 1013), welche durch die Bolzen fff fest verbunden sind.

An beiden Enden der Wangen sind die gußeisernen Lagertheile C und D befestigt, in denselben liegen die Wellen der Trommeln F und G. Ueber die Trommeln F und G ist ein breiter Hanfgurt ohne Ende HH gespannt, welcher an beiden Seiten rinnenartig eingefaßt ist; diese Einfassungen erhalten durch daran befestigte Holzklötzchen eine solche Stabilität, daß sie sich weder nach innen noch nach außen umlegen und die Rundung der Trommeln danach gut passiren können (Fig. 1012, 1013 und 1014). Damit der Gurt nicht herunterhängt, ist er von Zeit zu Zeit durch die Leitwalzen JJ unterstützt.

Fig. 1014 u. 1015.



Die Bewegung des Gurtes, welcher die eigentliche Waschfläche bildet, geschieht nun folgendermaßen:

Auf der Trommelwelle F ist ein Sperrrad K fest aufgekeilt und schwingt mit dem Rahmen BB und dem über die Trommeln gespannten Gurte als ein Ganzes hin und her; dadurch, daß es bei seiner Schwingung an die verstellbare Sperrklinke L anstößt, wird das Sperrrad um einen oder mehrere Zähne herumgedreht, mit ihm die Trommel F und der Gurt HH.

Der Gurt bewegt sich also bei jeder Umdrehung der Kurbelwelle C in der Richtung MN stoßweise um den Abstand eines oder mehrerer Zähne des Sperrrades fort. Die zu waschende Kohle wird in den Rumpf E gebracht, der mit einem verstellbaren Schütz versehen ist; durch ein in eine flache Brause auslaufendes Rohr wird Wasser in den Rumpf geführt und dadurch das Herausfallen der Kohle erleichtert. Aus dem Rumpfe fällt die Kohle bei M auf den Waschgurt und bewegt sich mit demselben in vorher erwähnter Weise in ansteigender Richtung nach dem höchsten Punkte der Waschfläche N, während das reine Wasser durch die darüber liegende Brause OO auf die Waschfläche fällt. Während sich Wasser und Kohle in entgegengesetzter Richtung bewegen, wird in Folge der eigenthümlichen Bewegung der Waschfläche die Kohle in ähnlicher Weise wie bei der Handwäsche gespült.

Das reinste Wasser kommt mit der reinsten Kohle bei N zusammen und fließt von dort die schiefe Ebene herab der Kohle entgegen. Ist die Kohle bei N angekommen, so fällt sie auf die schiefe Ebene P, um von hier aus zweckentsprechend weiter behandelt zu werden.

Ueber den Leitwalzen und dem Waschgurte befinden sich rechenartige Vorrichtungen QQQ (Fig. 1012, 1013 und 1015), durch welche, ähnlich wie beim Pflügen, die Kohle fortwährend gewendet und besser mit dem Wasser in Berührung gebracht wird.

Damit die Kohle durch das Wasser nicht über die bei M herabgespült wird, sind zwei Bürsten ...ssava (Piasara, Piacaba, die in den Blattwinkeln von Attalea funifera *Mart.* sich vorfindenden langen Fasern) dicht hinter einander an dem Rahmen BB so befestigt, daß sie immer auf dem Gurte in der ganzen Breite desselben aufliegen und das schmutzige Wasser, nicht aber die Kohle hindurchlassen. Am hinteren Ende des Rahmens BB wird vortheilhaft durch Kette und Rolle ein Gegengewicht angebracht, um das zu plötzliche Fallen des hinteren Theils der Waschfläche zu verhindern. Um den Gurt spannen zu können, sind die Lager der Welle F durch Schrauben und Muttern in einer Führung verstellbar.

Das schmutzige Wasser fällt in den Kasten S und setzt dort die fortgerissenen Staubtheile der Kohle ab.

In 20 Arbeitsstunden leistet die Maschine bei reiner Wäsche 1000 Ctnr. Knochenkohle.

Ausdämpfen der Kohle. Darren. Vortheilhaft ist es, nach der Beendigung des Waschens die Kohle nicht direct zum Trocknen auf die Darre zu bringen, sondern dieselbe zuerst der Operation des Ausdämpfens zu unterwerfen. Das Ausdämpfen hat nicht nur den Vortheil, daß die größte Menge des in den Poren der Kohle enthaltenen Wassers und mit diesem die durch das Waschen nicht entfernten Reste der gelösten Salze ablaufen, sondern auch den, daß die Kohle ziemlich trocken und angewärmt auf die Darre kommt. Früher dämpfte man in offenen Gefäßen, jetzt fast immer in verschlossenen cylindrischen Gefäßen von Eisenblech unter einem möglichst hohen Druck, um möglichst viel Wasser und Salzlösung aus den Poren der Kohle zu verdrängen. Nach dem Dämpfen wird die Knochenkohle ohne jeden Aufenthalt auf die Darre geschafft, um dort durch Trocknung zum Glühen, der letzten Operation der Wiederbelebung, vorbereitet zu werden.

Die Trocknung muß eine sehr vollkommene sein, da erfahrungsmäßig die Glühapparate um so vortheilhafter wirken, je trockner die Kohle in dieselben gelangt.

Die Darre liegt immer oberhalb der Knochenkohle-Glühöfen und wird durch die von denselben abziehende Hitze geheizt. Sie wird immer aus einer aus Eisenplatten zusammengesetzten ziemlich ausgebreiteten Fläche gebildet; die Kohle kommt zunächst an die von der Feuerung entfernteste Stelle der Darre, wird in ziemlich flacher Schicht ausgebreitet und in demselben Maße, als das Wasser verdunstet und die älteren Partien Kohle in die Glühcylinder kommen, den heißeren Stellen der Darre zugeschaufelt.

Walkhoff's Darre. Diese Operation ist für die Arbeiter im höchsten Grade lästig, theils wegen der Hitze der eisernen Darrplatten unter ihren Füßen, theils wegen der aus der Knochenkohle aufsteigenden Dünste, außerdem wird dabei sehr viel Kohle von den Arbeitern vertreten und verworfen, und es ist schwer, die Arbeiter anzuhalten, daß sie die Kohle zuerst auf die am wenigsten heißen Stellen bringen. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, ersetzt Walkhoff die unzuverlässige Handarbeit durch folgende einfache und sicher wirkende Maschine:

Die Darre besitzt eine runde Form und wird wie gewöhnlich aus Eisenplatten gebildet; die von den Knochenkohle-Glühöfen oder den Dampfkesseln abziehende Feuerluft tritt seitwärts in Zügen unter die Platten der

Darre und wandert in Schneckengängen bis zum Mittelpunkt derselben, von wo sie in den Schornstein geführt wird. Die Knochenkohle fällt aus einer Schüttelrinne gerade in die Mitte der Kohlendarre, welche durch die schon am meisten abgekühlten Gase in gelindester Weise erwärmt wird.

Von hier wird die Kohle mittelst eines mechanischen Rührers mit verstellbaren Schaufeln dem unteren Strome der Feuerluft entgegen, langsam der Peripherie der Darre zugeführt und, am Rande angelangt, an einem oder mehreren Punkten selbstthätig entleert, um in die Glühcylinder zu gelangen. Da am Umfange die heißeste Feuerluft unter die Darre tritt, so ist hiermit die größte Sicherheit einer zweckmäßigen Trocknung gegeben.

Das mechanische Rührwerk besteht aus einem mittleren Ständer mit Triebwerk und einem Querbalken, letzterer läuft, um wenig Reibung zu verursachen, auf Rädern auf der Peripherie der Darre und trägt verstellbare Schaufeln, welche je nach ihrer Stellung und Neigung die Kohle rascher oder langsamer zur Peripherie hindrängen. Im Hohenheimer Ofen ist die Darrplatte durch eine Trockentrommel ersetzt.

Glühöfen für Knochenkohle. Nachdem die Kohle vollständig auf der Darre ausgetrocknet ist, wird sie einer Glühung unterworfen. Der Zweck des Glühens beim Wiederbeleben der Knochenkohle ist die völlige Zerstörung der durch den Gährungs- und Fäulnißproceß nicht vollständig entfernten organischen Stoffe, also die Wiederherstellung der Porosität.

Da eine zu schwach geglühte Kohle wohl ihre Entfärbungskraft wieder erhält, aber nicht das Vermögen Aetzkalk zu absorbiren, ein zu heftiges Glühen die poröse Structur derselben verändert und sie dicht und porzellanartig macht, in welchem Zustande sie weder entfärbt noch entkalkt, so muß ein guter Glühofen folgende Bedingungen erfüllen:

1) Die zu belebende Knochenkohle muß jedem beliebigen Hitzegrad auszusetzen sein und zwar durchaus gleichmäßig, daß nicht ein Theil porzellanartig wird, während der andere noch gar nicht glüht.

2) Daß das Weißbrennen der Knochenkohle vermieden wird.

3) Daß eine ununterbrochene Arbeit zur Ersparung von Brennmaterial stattfindet.

4) Daß das Verbrennen der eisernen Glühcylinder möglichst verhütet wird und, im Falle der Beschädigung, ein leichter Ersatz möglich ist.

5) Daß die wiederbelebte Kohle so vollkommen als möglich abgekühlt aus dem Ofen gezogen wird.

6) Daß der Betrieb einfach und von jedem Arbeiter auszuführen ist.

Sarg- oder Hosenöfen. Noch oft finden sich die sogenannten Sarg- oder Hosenöfen; es sind zwei schräg gegen einander gelehnte Röhren, in denen die Knochenkohle noch feucht von der Darre oben eingefüllt wird, um nach den Stadien des Glühens und Abkühlens unten wieder abgezogen zu werden. In der Mitte der Röhren ist ein Rost angebracht, so daß das Brennmaterial direct seine Hitze an die innere Seite der eisernen Cylinder abgiebt, um sich danach an der äußeren Seite derselben durch einen Zug nach der Darre zu ziehen. Die Abkühlungsröhren sind von Eisenblech, an die gußeisernen Röhren angeheftet.

Diese Art von Wiederbelebungsöfen ist nicht zu empfehlen, da eine ungleichmäßige Erhitzung der Kohle nach ihrer Construction nicht zu vermeiden ist. Der der Feuerseite zugewandte Theil ist der directen Flamme ausgesetzt, während auf der anderen Seite der Hitzegrad viel geringer sein muß. Die der Feuerseite zugewandte Kohle wird zu stark erhitzt und in Folge dessen in diesen Oefen immer dicht und porzellanartig.

Die eisernen Glühcylinder unterliegen außerdem einer sehr bedeutenden Abnutzung, da in Folge der großen Temperaturdifferenz zwischen der nassen Kohle und der der Feuerseite zugekehrten Wandung des Cylinders fortwährend Ausdehnungen und Zusammenziehungen stattfinden, welche ein leichtes Reißen des Gußeisens veranlassen.

Schatten's Knochenkohle-Wiederbelebungsofen. Vollkommener in der Construction und vielfach gebraucht ist Schatten's Glühofen (Fig. 1016 und 1017).

In einem Glühraume stehen hier 40 Stück gußeiserne Cylinder C, aus drei Theilen bestehend, dem oberen (längsten), dem mittleren (kleinsten) und dem unteren. Dieser letztere untere Theil wird mittelst eines Schiebers S an seinem Ende geschlossen und hängt in der gußeisernen Tragplatte pp mit seiner oben angegossenen Muffe, in welche der mittlere Theil gesetzt und mit einem aus Sahne und Zuckersyrup bestehenden Kitt gedichtet wird. Der mittlere Theil hat am oberen Ende gleichfalls eine Muffe, in welche der obere Theil luftdicht eingesetzt wird. Vor den 40 gußeisernen Cylindern liegt der Feuerraum A, auf dessen Feuerrosten das Feuer unterhalten wird und durch die durchbrochene Wand f zunächst die Cylinder mittleren Theils umspielt, um sodann zurück zu dem oberen Theile der Cylinder zu gelangen. Durch zwischengelegte Eisenplatten, welche zum Theil auf den Muffen, zum Theil auf Riegeln liegen, wird dem Feuer der Weg vorgezeichnet. Von hier tritt die abgehende Hitze unter den Trockenraum FF, erhitzt denselben und geht endlich in den Schornstein. Die unteren Theile der Glühcylinder hängen frei in dem Raume E, sie sind häufig nur von starkem Eisenblech gefertigt, da sie der Flamme gar nicht ausgesetzt sind. Der Raum E ist vortheilhaft an beiden Seiten offen, damit die freie kalte Luft hindurchziehen und die mit glühender Kohle gefüllten Cylinder abkühlen kann. Um einen noch besseren Zug zu erzeugen, ist die eiserne Tragplatte pp durchlöchert, so daß die heiße Luft durch die viereckigen Oeffnungen oo in die Höhe treten kann.

Fig. 1017 stellt den Grundriß des Schatten'schen Glühofens dar und ist ohne Erklärung verständlich. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, liegen die aus dem Feuerraum A in den Glühraum führenden Oeffnungen der durchbrochenen Wand so, daß die Flamme stets in den Zwischenraum zweier Cylinder trifft.

Um ein völlig gleichmäßiges Erglühen der Cylinder zu ermöglichen, ist es nöthig, daß der Feuercanal, welcher hinter der Darre in den Schornstein tritt, mit

einem Schieber zu verschließen ist. Dieser Schieber muß während des Gebrauchs des Ofens, also während des Glühens, nur so weit geöffnet werden, daß die erhitzte Luft langsam abziehen kann, das Feuer auf dem Roste also nur so viel Zug bekommt, als zum Verbrennen des Brennstoffs nöthig ist. Bei starkem Luftzug durch den Rost würden die vorderen Cylinder anbrennen, während die hinteren nicht zum Glühen kämen. Die Hitze im Ofen muß so gedrückt werden, daß die Thüren im Ofen rothglühend werden. Die Fabri-

Fig. 1016.

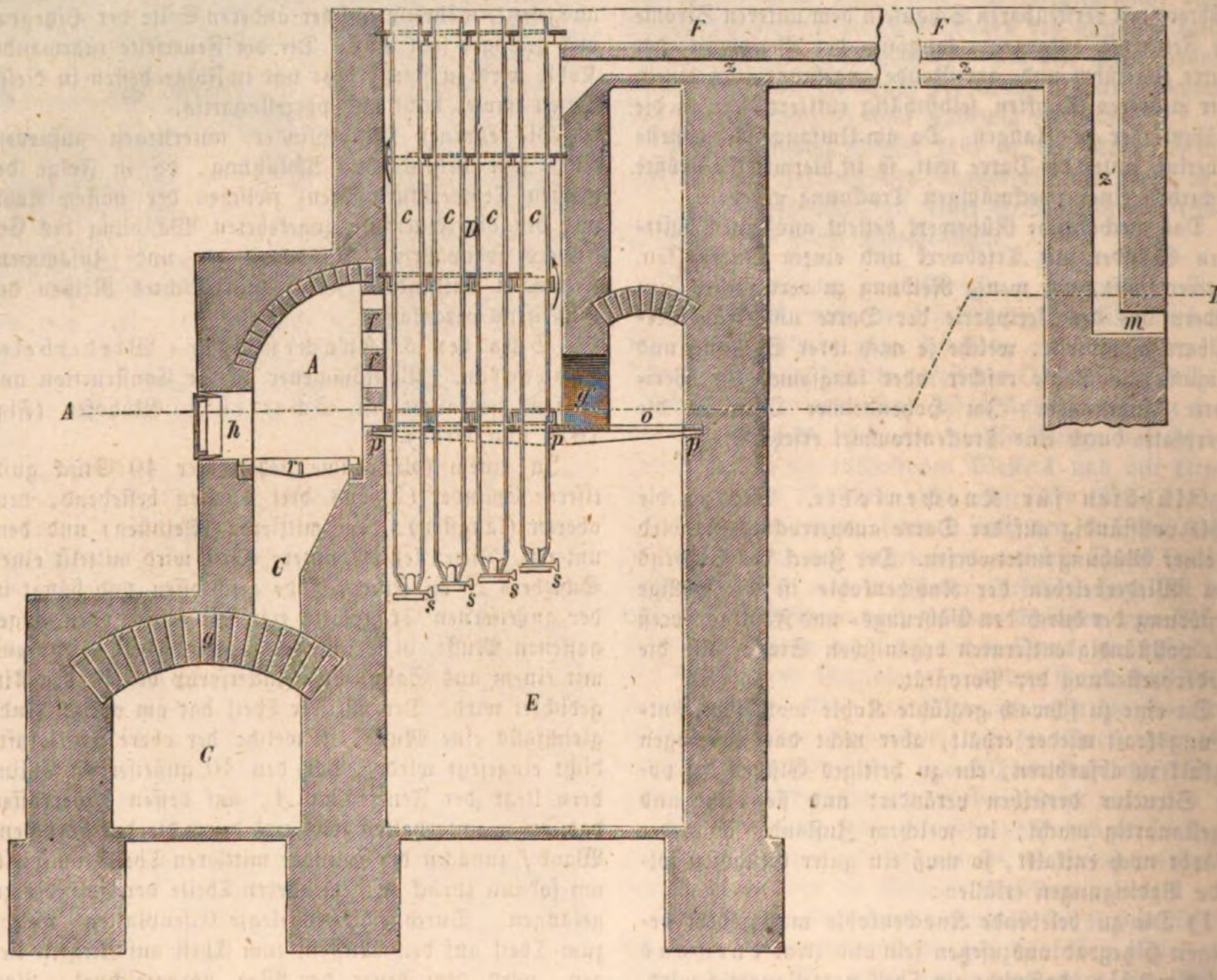
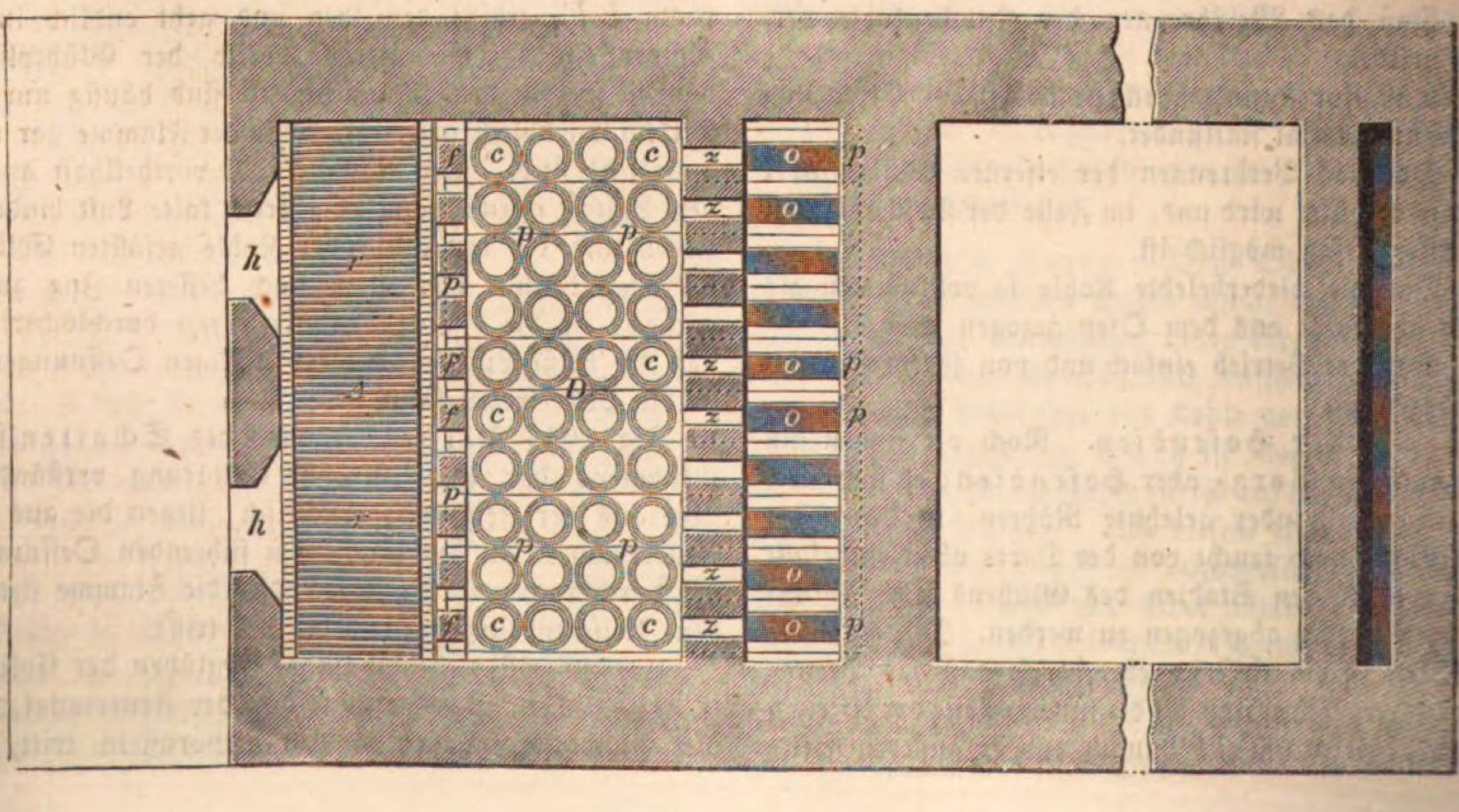


Fig. 1017.



kation ist eine fortwährend ununterbrochene. Alle halbe Stunde entleert man durch Oeffnen der Schieber bei *S* ungefähr ein Drittel der in den Cylindern enthaltenen Kohle in eiserne, mit einem gut schließenden Deckel versehene Gefäße; in demselben Maße sinkt natürlich die Kohle von oben nach, wird auf diese Weise $1/2$ Stunde in dem oberen Theil der Cylinder vorgewärmt und verweilt $1/2$ Stunde in dem heißesten mittleren Theil.

Ein Schatten'scher Glühofen verarbeitet in 24 Stunden 150 Ctnr. Knochenkohle.

Die Knochenkohle kann im Schatten'schen Ofen jedem beliebigen Hitzegrad ausgesetzt werden; die Hitze ist eine äußerst gleichmäßige und an ein Weißbrennen der Kohle nicht zu denken. Da die Kohle erst nach und nach vorgewärmt und getrocknet, gradatim einer größeren Hitze ausgesetzt wird, so ist ein Angreifen des Eisens durch Temperaturwechsel nicht zu befürchten. Etwa abgängige Röhrentheile sind leicht einzusetzen. Die Ausnutzung der Wärme ist eine gute, da die nasse Kohle, von der Darre angefangen, dem Feuerstrom entgegengeführt wird.

Walkhoff's modificirter Schatten'scher Ofen. Der Schatten'sche Wiederbelebungsofen ist von Walkhoff zur Ersparung von Brennmaterial und zur Erreichung vollkommener Abkühlung der Kohlen modificirt (Fig. 1018 und 1019).

Dieses wird bewirkt durch die Zuglöcher *w* Fig. 1018.

Fig. 1018.

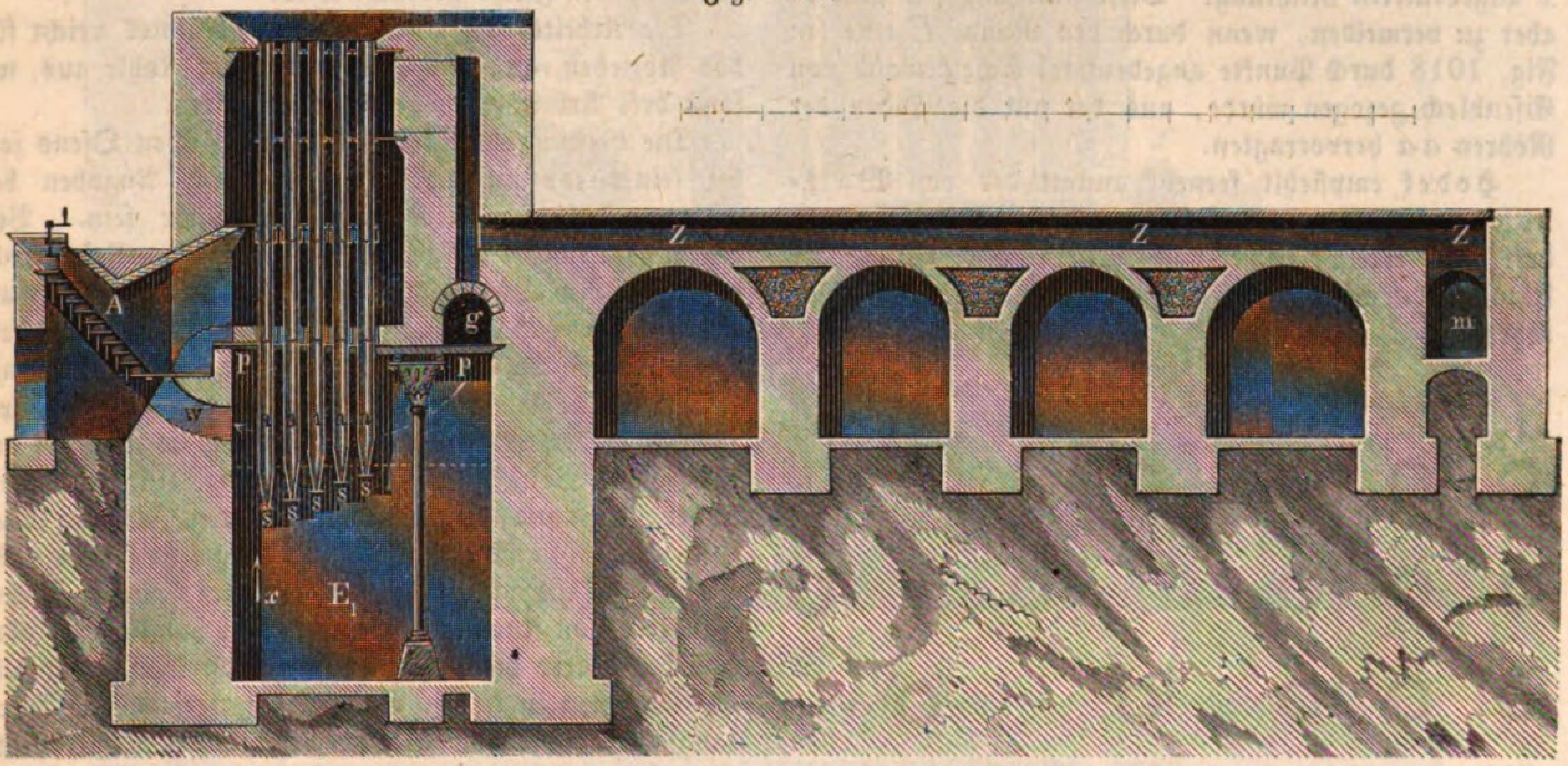
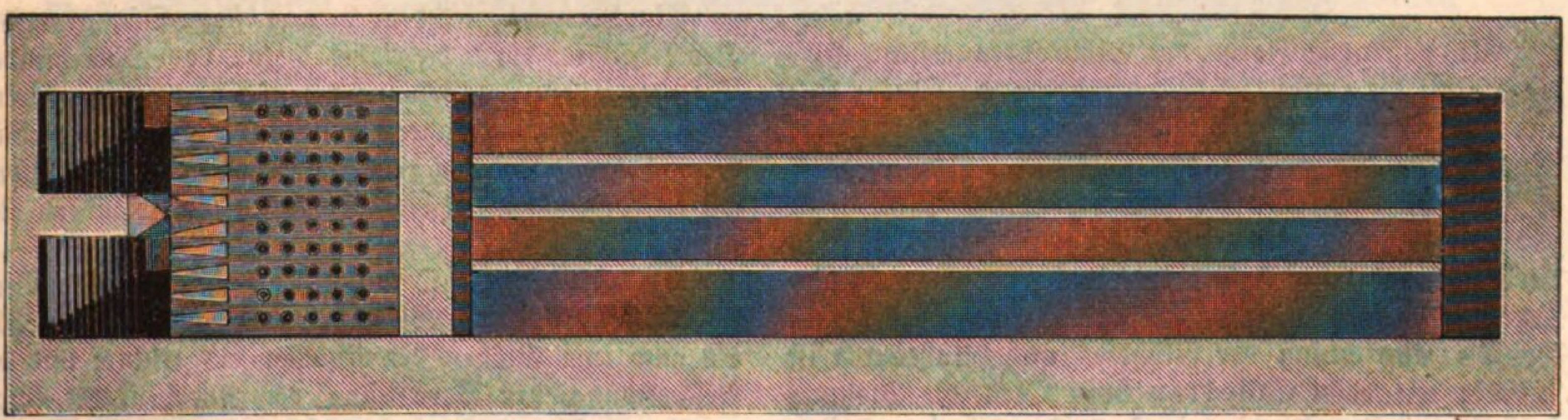


Fig. 1019.



Die Tragplatte *pp* ist, wie beim Schatten'schen Ofen, bei *g* durchlöchert. Die kalte Luft tritt durch diese Oeffnungen in der durch die Pfeile in Fig. 1018 angedeuteten Richtung in den Raum *E*, umspielt die Abkühlungscylinder *aa*, wird selbst hier erwärmt und tritt noch heiß durch die Canäle *w* unter den Feuerungsrost. Da die Aschenfälle und die beiden unteren Oeffnungen des Ofens *A* durch Thüren verschlossen werden, so muß ein lebhaftes Umspielen der Cylinder *aa* stattfinden, indem der Zug des Schornsteins ein Zuströmen der Luft durch die Canäle *w*, als die einzigen Oeffnungen, bedingt. Je lebhafter der Zug des Schornsteins, also je lebhafter die Verbrennung des Feuermaterials ist, und je mehr Knochenkohle wiederbelebt wird, um so energischer ist auch die Abkühlung in den Cylindern *aa*, da sämmtliche zur Verbrennung des Feuermaterials benöthigte Luft auch sämmtliche Abkühlungscylinder umspielen muß.

Daß eine bedeutende Ersparniß an Brennmaterial, die Walkhoff noch durch Anwendung von Treppenrosten vergrößert, bei dieser Construction herbeigeführt wird, liegt auf der Hand. Die Verbrennung eines

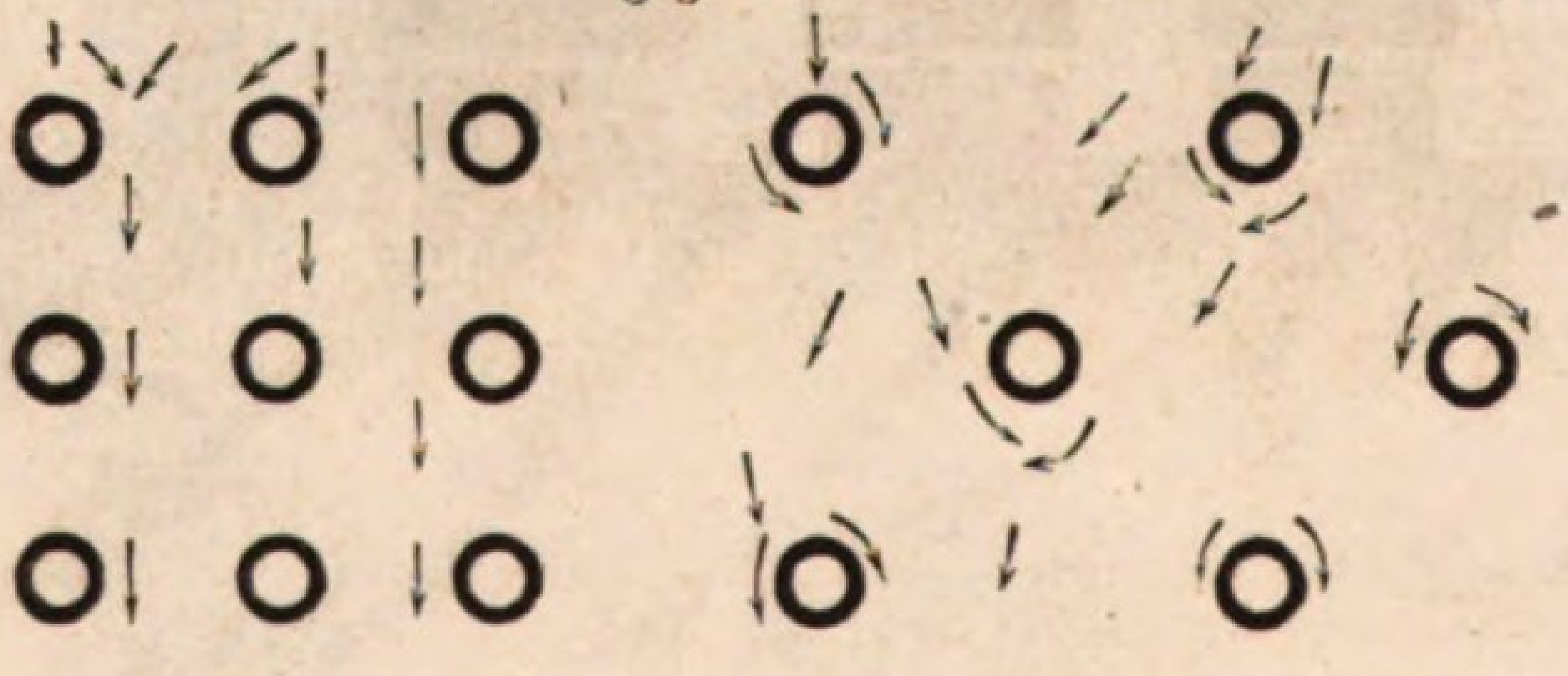
Brennstoffs ist natürlich um so vollständiger, je geringer die Abkühlung durch das Zuführen der Luft ist. Walkhoff äußert über sein Verfahren: „Die Knochenkohle giebt somit in den Cylindern a einen Theil ihrer absorbirten Wärme an die Luft ab, welche, erhitzt, wieder zum Glühen verwendet wird, woher man also sagen könnte, die Knochenkohle glühe sich hier gewissermaßen eines Theils durch die eigene Wärme."

Die Ersparung an Brennmaterial im Vergleich zur gewöhnlichen Schatten'schen Construction veranschlagt Walkhoff auf 30 Proc.

Hodek bemerkt zur Construction des Walkhoff'schen Ofens, daß die Luft nicht den Weg um die Cylinder aa nimmt, sondern den kürzeren und bequemeren direct aus dem kalten Raum E in der durch den Pfeil x angedeuteten Richtung. Diese Richtung der Luft ist aber zu vermeiden, wenn durch den Raum E eine (in Fig. 1018 durch Punkte angedeutete) Scheidewand von Eisenblech gezogen würde, aus der nur die Enden der Röhren aa hervorragten.

Hodek empfiehlt ferner, anstatt der von Walkhoff angewendeten fünf Reihen von Glühröhren nur drei und erreicht eine noch bessere Vertheilung der Flamme durch eine staffelförmige Stellung der Glühröhren.

Fig. 1020.



Richtung der heißen Luft n. Walkhoff. — Richtung der heißen Luft nach Hodek.

Als passendste Form der Glühröhren erklärt Hodeck nicht die runde, sondern die ovale, da letztere eine um $1/3$ größere Berührungsfläche bietet, also eine größere Ausnutzung der Hitze zuläßt.

Lange's Glühofen. Schatten's Ofen ist in der allerneuesten Zeit von Eugen Lange in Cöln verbessert und seine Arbeit zu einer wirklich continuirlichen gemacht.

Die Einrichtung der Glühöfen und Glühröhren ist dieselbe wie beim Schatten'schen Ofen, die Stellung derselben zu einander die von Hodek angegebene staffelförmige. An die Glühröhren schließen sich in dem unter dem Ofen befindlichen Raume sehr lange Abkühlungsröhren von starkem Eisenblech. Der Verschluß dieser Röhren wird nun nicht, wie beim Schatten'schen Ofen, durch einen Schieber, sondern durch zwei siebartig durchlöcherte Eisenplatten bewirkt, die über einander liegen und von denen die obere durch irgend eine Kraft continuirlich hin und her bewegt wird. Die Platten sind so eingerichtet, daß sie die Kühlcylinder rschließen, sondern sich 2 bis 3 Zoll von ihnen ns Herausfallen einer gewissen Quantität Kohle aus den Kühlern gestatten. Die siebartige Durchlöcherung der beiden Platten ist so angebracht, daß die einzelnen Löcher sich nicht decken, wenn die obere Platte in Ruhe ist, daß diese aber, wenn sie bewegt wird, die aus den Kühlcylindern herausgefallene Quantität Kohle über die Löcher der unteren Siebplatte bringt und durch diese nach unten fallen läßt. Die Kühlröhren je eines Wiederbelebungsofens werden durch ein gemeinsames Plattenpaar auf diese Weise entleert. Unter den Platten bringt Lange einen weiten Trichter von Blech an und fängt in ihm die Kohle aller Cylinder eines Ofens auf. Durch Oeffnen eines am Trichter angebrachten Schiebers läßt sich die Kohle in einen auf Schienen laufenden Wagen entleeren, der durch einen Fahrstuhl in die oberen Etagen gehoben und dort wiederum auf Schienen direct an die Filter gebracht wird.

Die Arbeitskraft eines einzigen Mannes reicht für das Abziehen, Heben und Entleeren der Kohle aus, wo sonst drei Arbeitskräfte erforderlich waren.

Die Leistungsfähigkeit des Lange'schen Ofens soll bei seiner continuirlichen Arbeit, nach Angaben bewährter Techniker, eine ganz vorzügliche sein. Vor Allem vermeidet der Lange'sche Ofen einen Uebelstand, der beim Schatten'schen Ofen nicht zu umgehen war. Wenn beim Schatten'schen Ofen ein Drittel der fertig geglühten Kohle entleert wurde, so sank die oberhalb befindliche Kohle nicht gleichmäßig nach, sondern hauptsächlich in der Mitte der Glühcylinder, so daß an den glühenden Wänden bei jeder Glühung ein trichterförmiger Rückstand der vorhergegangenen Ziehung blieb und nun zu lange der Glühhitze ausgesetzt wurde. Bei Lange's Einrichtung ist die Bildung eines solchen Trichters von Knochenkohle nicht wohl möglich, da oben von der Darre die Kohle in demselben Maße nachfällt, als sie unten in kleinen Portionen entleert wird. Durch langsamere oder schnellere Bewegung der Schließplatte läßt sich die Entleerung der Cylinder proportional der Glühhitze reguliren.

Ein Vorwurf wird dem Lange'schen Ofen gemacht: Der Verschluß durch die 2 bis 3 Zoll vom Kühlcylinder entfernte Eisenplatte soll nicht genügen, um eine Circulation der Luft im Innern der Glühcylinder zu verhindern; bei nicht gehörig regulirter Temperatur des Ofens soll es vorkommen, daß die Kohle in den Cylindern sich entzündet.

Hohenheimer Ofen. Der Hohenheimer Ofen ist ebensowohl zum Wiederbeleben der Knochenkohle, als auch zum Glühen der Knochen eingerichtet und bei Beschreibung der Darstellung der Knochenkohle schon erwähnt. Fig. 1021 und 1022 veranschaulichen seine Construction.

Die neun aufrechtstehenden Cylinder CC dienen als Wiederbeleber und sind in einem Feuerraume aufgestellt, der auf der halben Höhe in zwei Etagen getheilt ist. Die Cylinder sind aus zwei Stücken zusammengesetzt, wovon das untere Rohr zum Durchglühen, das obere zum Vorwärmen bestimmt ist. Unten stehen die Cylinder auf einer Gußplatte mit entsprechenden Oeffnungen für den trichterförmigen Theil der Röhren, die hier durch Schieber verschlossen sind. In jedem Cylinder steckt ein engeres Rohr e, um den in-

neren Raum auszufüllen und das vollständige Durchglühen der Kohle zu erleichtern; außerdem gestattet das Rohr *e* ein leichtes Beobachten der glühenden Kohle.

Die Säule *b* dient zur Unterstützung der unteren Platte, der Pfeiler *c* giebt dem flachen Gewölbe Halt und die Zwischenwand *d* leitet die Hitze in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung. Durch den Zug *m* gelangt die Feuerluft vom unteren in den oberen Theil des Ofens und wird von dort unter die statt der Darre angebrachte Trockentrommel *D* geleitet, bevor sie durch

Fig. 1021.

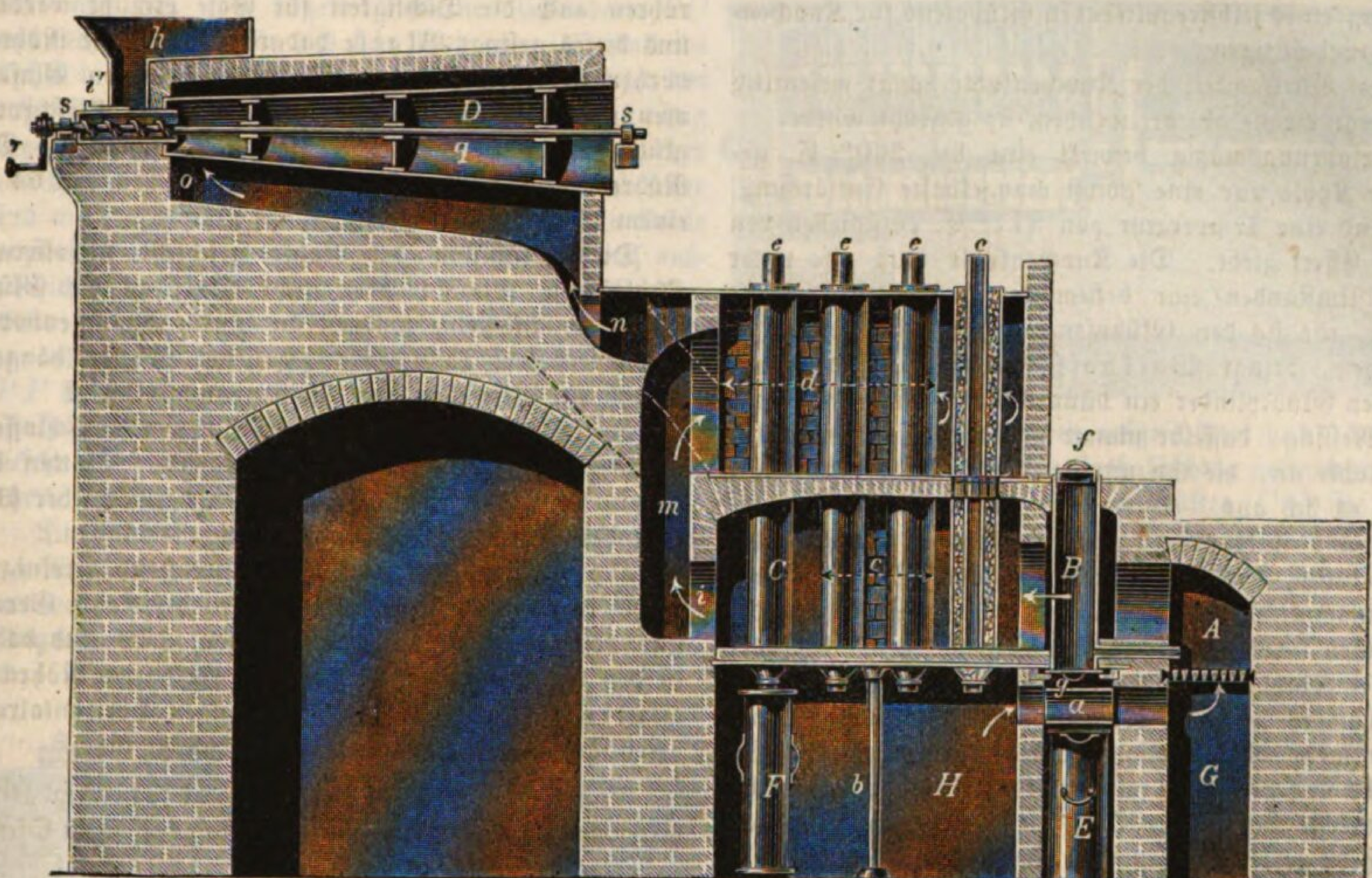
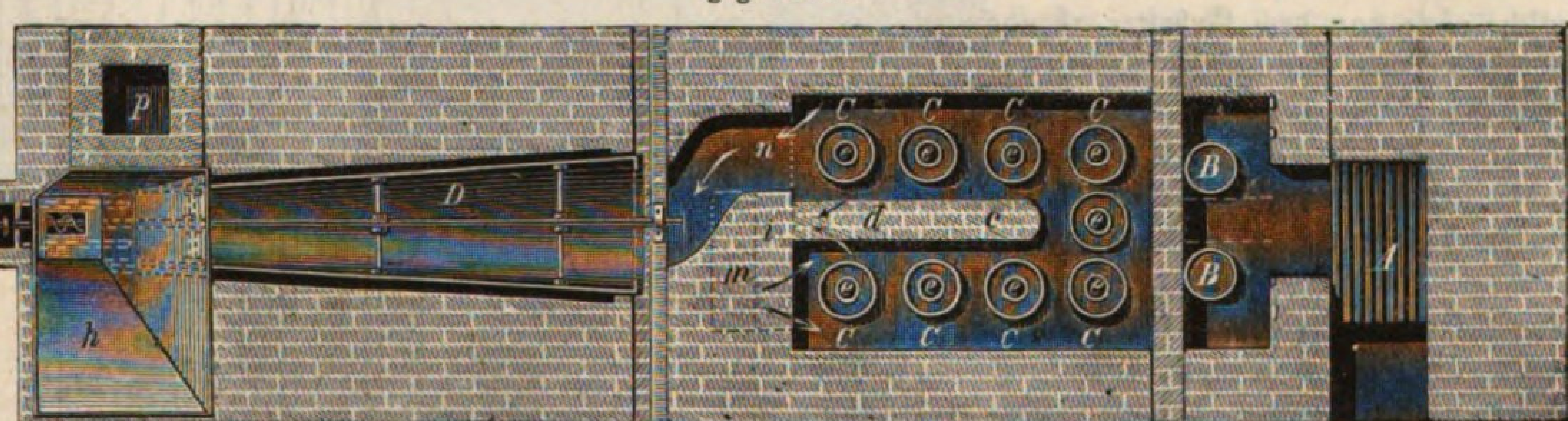


Fig. 1022.



o in den Kamin entweicht. Die Trommel *D* ist auf der Achse *q* durch Arme befestigt und durch die Kurbel *r* in den Pfannenlagern *ss* drehbar. Das Füllen der Trommel geschieht durch einen Schneckengang, welcher sich in einem festliegenden Rohrstück bewegt. Der Schieber *i* läßt die Oeffnung unter dem Trichter *h* beliebig verschließen und die Menge der zuzuleitenden Kohle bestimmen. Die Kohle fällt aus dem weiteren Theil der Trommel auf die obere Ofenplatte und von hier in die Glühcylinder.

Die Cylinder *F* dienen als Dämpfer zur Aufnahme der geglühten Kohle; dieselbe verbleibt darin, vor Luftzutritt geschützt, bis zum vollständigen Erkalten. Zweckmäßiger wäre jedenfalls die leicht zu ermöglichende Einrichtung frei hängender Abkühlungsröhren, wie sie beim Schatten'schen Ofen beschrieben ist.

Der Betrieb ist ohne Weiteres verständlich. Bei angestrengtem Betriebe kann die Kohle jede Stunde gezogen werden und jeder Wiederbelebungscylinder, da jeder Abzug etwa 50 Pfd. liefert, täglich ca. 10 Ctnr. schaffen.

Der Ofen wird am besten mit Torf geheizt. Da die Destillationsgase aus den Knochenbrenncylindern einen erheblichen Theil der Hitze liefern, so reicht 1 Ctnr. Torf aus, um 5 Ctnr. Kohle zu glühen. Bei der Heizung mit Steinkohlen nutzen sich die Cylinder viel schneller ab als bei Torfheizung.

Walkhoff's selbstregulirender Glühofen. Die Glühöfen zum Wiederbeleben der Knochenkohle leiden alle an dem Uebelstande, daß die Knochenkohle einer sehr verschiedenen Temperatur ausgesetzt wird, und daß der Punkt, bei welchem das Glühen der

Kohle vollendet ist, durch nichts zu bestimmen ist, als durch die Erfahrung des Arbeiters, andererseits aber ein unnöthiger Verbrauch von Brennmaterial durch zu langes Glühen der Kohle oder eine unvollständige Zerstörung der absorbirten organischen Substanzen durch zu schwaches Glühen kaum zu umgehen ist.

Walkhoff sucht diesen Uebelstand durch die Einführung eines selbstregulirenden Glühofens für Knochenkohle zu beseitigen.

Die Wirksamkeit der Knochenkohle hängt wesentlich von dem Grade ab, bei welchem sie geglüht wurde.

Erfahrungsmäßig bewirkt eine bei 260° C. geglühte Kohle nur eine höchst mangelhafte Entfärbung, während eine Temperatur von 371° C. entschieden den besten Effect giebt. Die Knochenkohle muß also unter allen Umständen eine bestimmte Temperatur erreicht haben, ehe sie den Glühofen verläßt. Um dieses zu erlangen, bringt Walkhoff in die Mitte der gußeisernen Glühcylinder ein dünnes Rohr oder einen Stab von Messing, dasselbe nimmt natürlich die Temperatur der Kohle an, die ihn unmittelbar umgiebt, und dabei dehnt es sich aus. Wird dann die Kohle unten abgelassen und sinkt oben kältere Kohle nach, so sinkt die Temperatur, das Messingröhrchen oder Stäbchen zieht sich zusammen. Bringt man nun dieses Stäbchen oder Röhrchen vermittelst Hebel durch den Cylinder mit der Klappe oder dem Schieber in Verbindung, so hat man es ganz in der Gewalt, dem Austritte der Kohle mehr oder weniger Spielraum zu geben. Da derselbe nur von der Temperatur abhängt, so muß selbst die innerste Schicht der Kohle stets einen gewissen Grad von Hitze erlangt haben, ehe sie in Folge der Ausdehnung der Messingröhre abgelassen werden kann.

Ein nach diesem Princip construirter Ofen arbeitet continuirlich, ohne von dem Arbeiter abzuhängen.

Durch Aenderung der Hebel hat es der Fabrikant ganz in der Hand, bei welcher Temperatur das Glühen der Kohle vor sich gehen soll. Die Menge der producirten Kohle steht immer im directen Verhältniß zum angewendeten Feuermaterial.

Glühcylinder aus Chamottemasse. Brison's und Blaise's Ofen. Der Brison'sche Retortenofen zum Brennen der Knochen und zum Wiederbeleben der Knochenkohle ist für Frankreich patentirt und besteht aus einer größeren oder geringeren Anzahl Retorten, welche an beiden Enden offen und von feuerfestem Thon angefertigt sind. Jede Retorte faßt ca. zwei Hektoliter. Sie stehen senkrecht neben einander und werden von allen Seiten durch eine gemeinschaftliche Feuerung erhitzt. Nur der mittlere Theil der Retorte befindet sich im Ofen selbst, während der obere und untere der Flamme nicht ausgesetzt und leicht zugänglich sind. Die Retorten werden von oben beschickt und unten durch eine von einem einfachen Hebel bewegte Klappe entleert. Die geglühte Masse wird in irgend einem verschließbaren Kühlgefäß aufgefangen. Gleich nach der Entleerung schließt sich die Klappe von selbst durch ein Gegengewicht, so daß die Retorten sofort von Neuem wieder beschickt werden können. Chamotteröhren zum Wiederbeleben der Knochenkohle sind übrigens schon in mehreren Fabriken mit Erfolg angewendet.

Der Blaise'sche Ofen vermeidet ebenso wie der Brison'sche die Anwendung von gußeisernen Röhren beim Glühen der zu belebenden Knochenkohle, unterscheidet sich aber in einigen Punkten von diesem.

Außer der Dauerhaftigkeit mußte bei den Chamotteröhren auch die Dichtigkeit für Gase erreicht werden, und dieses gelingt Blaise dadurch, daß er die Röhren vorher in einem bis zur Weißgluth erhitzten Glasurofen mit einer Glasur überzieht, die in der Kirschrothglühhitze der Knochenkohlenöfen nicht schmilzt. Die Röhren sind vollkommen glatt und stehen zu 64 in einem Ofen.

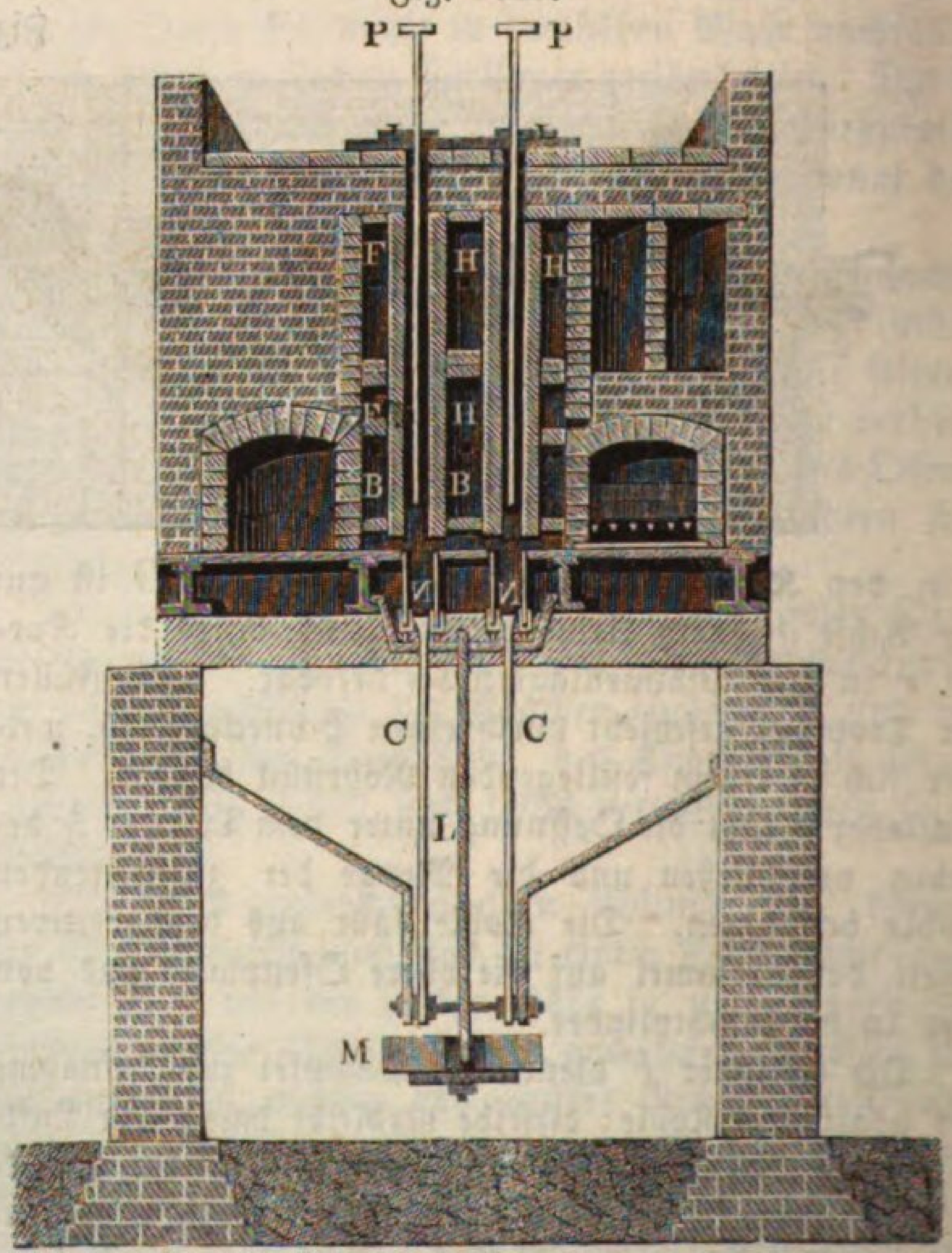
Die Abkühlung der Kohle geschieht in eisernen Kühlröhren, die sich aber nicht direct an die Glühröhren anschließen, sondern in einem Zwischenboden aus feuerfestem Thon an angegossenen Muffen hängen, so daß ein Verziehen oder Reißen unmöglich ist.

Die Kühlröhren sind durch Schieber verschlossen, welche aus zwei siebartig durchlöcherten Platten bestehen, deren Löcher sich beim Ziehen der Schieber über einander stellen und die Kohle durchfallen lassen.

Die Gase, welche aus nicht hinreichend gereinigter Kohle in derselben verbleiben, können der Kohle Geruch und den Zuckersäften Farbe ertheilen. Es sind daher in den Glühröhren kleine durchlöcherte eiserne Röhrchen angebracht, welche sich zu einem engen Horizontalrohr vereinigen und die Gase zum Schornstein führen.

Englische Wiederbelebungsöfen. Fig. 1023 bietet einen Umriß des patentirten Parker'schen Ofens,

Fig. 1023.



welcher in den Londoner Raffinerien vielfach in Gebrauch ist. Die Parker'schen Glühcylinder werden

nicht durch gußeiserne oder Chamotteröhren gebildet, sondern bestehen aus engen, aus Brandsteinen construirten Räumen, welche von allen Seiten durch die Flammen eines durch die Kaminröhren *B*, *F* und *H* aufsteigenden Feuers umspielt und auf einer gleichmäßigen Temperatur erhalten werden. Diese engen aufrecht stehenden Retorten sind an ihrem unteren Ende luftdicht mit den noch engeren eisernen Cylindern *CC* verbunden, so daß die aus den Retorten niedersinkende Kohle in dieselben gelangt und dort ohne Zutritt der Luft schnell abkühlen kann. Ist die Kohle vollständig abgekühlt, so wird sie entfernt, nachdem man sie vorher den Messer *M* hat passiren lassen. Die Wiederbeleber sind an dem oberen Ende offen, damit hier die Kohle zugelassen und zu einem Haufen über der Oeffnung aufgeschichtet werden kann, so daß, wenn eine Portion unten entfernt ist, ihre Stelle sogleich durch eine andere von oben heruntergefallene wieder eingenommen wird. *PP* stellen Röhren dar, durch welche die Temperatur im Innern der Kohle beobachtet werden kann, und welche ebenfalls als Ausgang für die in dem unteren Theile der Wiederbeleber entwickelten Gase dienen.

Die Abbildungen 1024, 1025 und 1026 stellen den Apparat der Herren **Pontifex** und **Wood** dar, von denen die erstere ein Grundriß, die zweite ein Längendurchschnitt und die dritte ein Querdurchschnitt ist.

Fig. 1024.

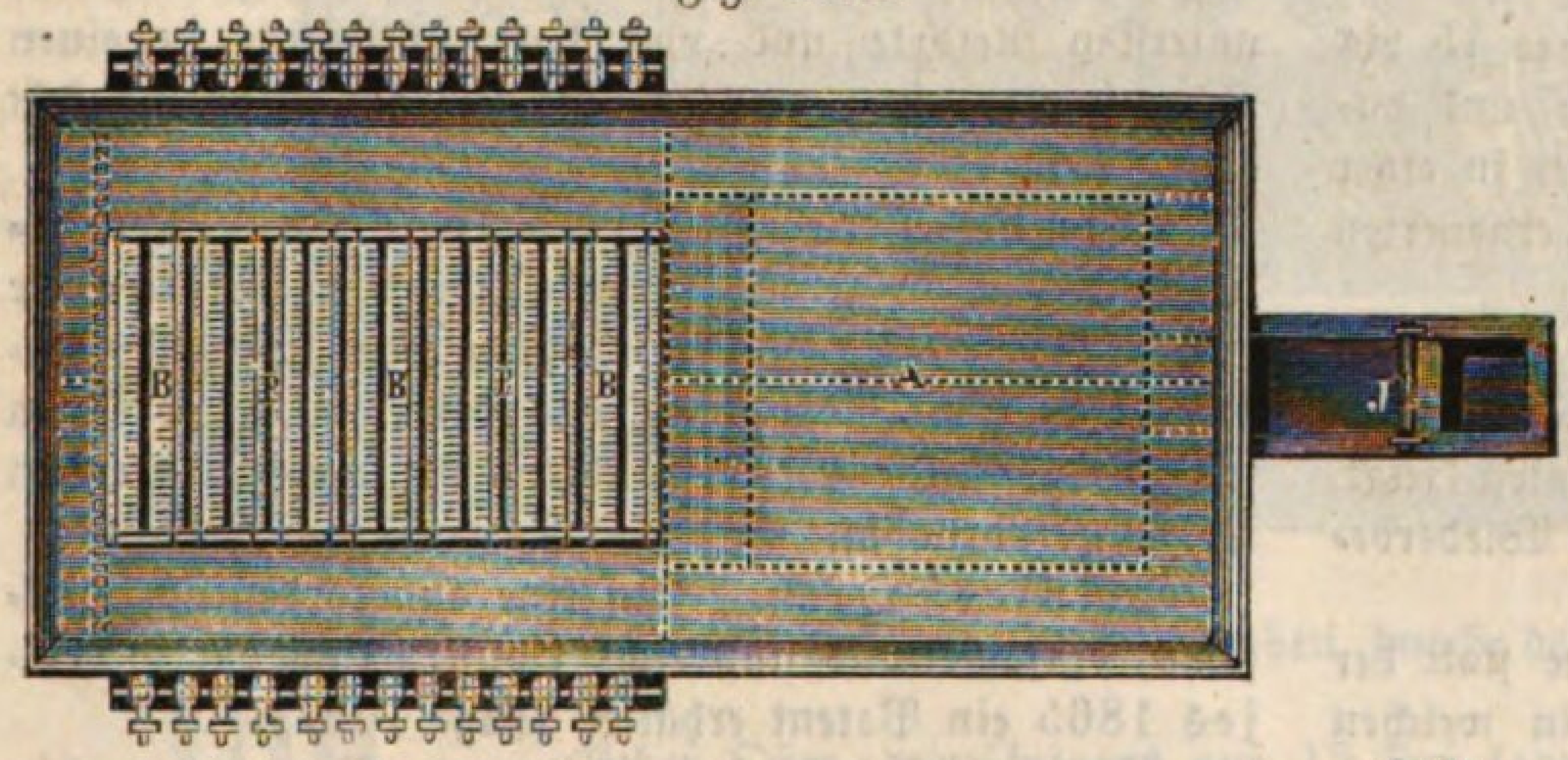
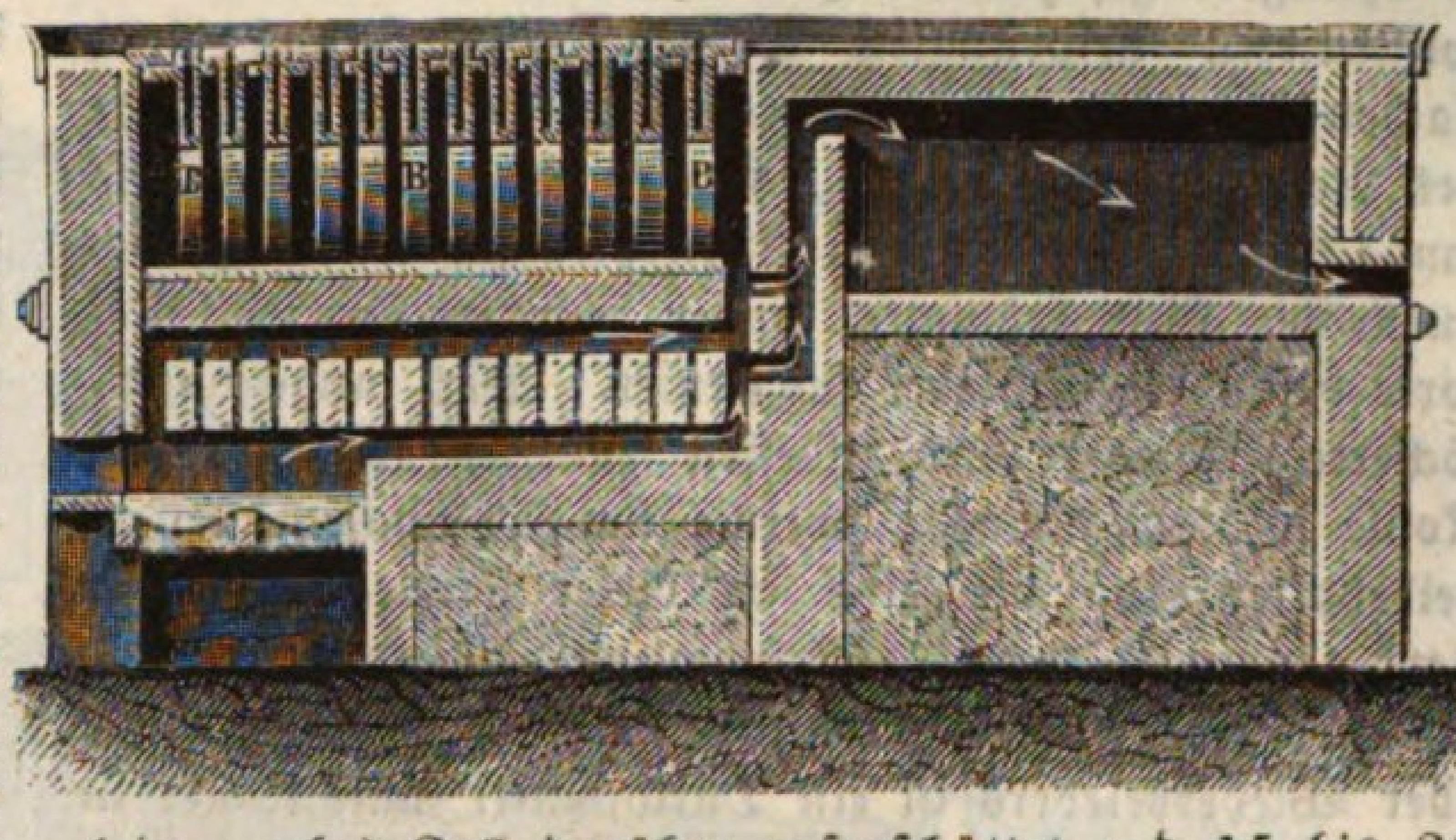


Fig. 1025.



Die Kohle, welche auf den Filtern benutzt worden ist, wird, nachdem sie in einer Cisterne ausgewaschen wurde, herausgenommen und bei Seite gelegt, damit das Wasser abtröpfeln kann. Alsdann schafft man die Kohle auf die Darre *A* (Fig. 1024), welche von den abziehenden Feuergasen warm gehalten wird und wie gewöhnlich hinter dem Retortenofen liegt. Die Platte der Darre *A* besitzt eine große Fläche und trocknet die in sehr dünner Schicht aufgeschüttete Kohle schnell. Nach dem Trocknen wird sie in die Retorten *BBB* geschafft: die Retorten werden mit der Kohle vollständig angefüllt, diese noch in einem Haufen von sechs

Fig. 1026.



(oder mehr) Zoll darüber aufgeschüttet und 15 bis 20 Minuten einer mäßigen Rothglühhitze ausgesetzt.

Die Schieber *a* an den Kästen *CC* Fig. 1026 werden sodann geöffnet, so daß die in den Röhren *D* enthaltene Kohle und ein Theil der in den Retorten enthaltenen in die aus Eisenblech gefertigten Kühler *CC* laufen kann. Die Schieber werden hierauf geschlossen, die Kohle läuft herab und die in der Masse erzeugten Höhlungen über der Retorte werden durch die Kohle auf der Platte *A* ersetzt. Wenn die Glühung einer neuen Portion Kohle beendet ist, werden die Schieber *EE* am Boden der Kästen geöffnet und die ziemlich erkaltete Kohle in unter *CC* gestellte Rollwagen oder Kästen laufen gelassen, wo sie dann, nachdem man sie zur weiteren Abkühlung mit ein wenig Wasser benetzt hat, wieder zum Verbrauch weggestellt wird. Der leer gewordene Kühlraum *C* wird nun sofort durch Oeffnen des Schiebers *a* mit unterdeß fertig geglühter Kohle gefüllt u. s. w. Die erste Füllung ist niemals gehörig geglüht, da ein Theil derselben in den Röhren *D*, welche sich unter der Hitze des Feuers befinden, zurückgeblieben ist. Dieselbe muß daher auch noch einmal in die Retorte gebracht werden. Sobald der Apparat einmal in Thätigkeit ist, kann alle 15 oder 20 Minuten, je nach der Temperatur, welche sich durch den Schieber oder das Register *F* reguliren läßt, eine Füllung herausgezogen werden.

Das Feuer muß bei dieser Anordnung niemals ausgehen, da die Abkühlung der Retorten dieselben bald zerstört. Sie können mit einer gewissen Schnelligkeit in Thätigkeit gesetzt werden, indem man einen größeren oder geringeren Zug gestattet, aber die Kohle darf über der Mündung der Retorten, wo sie mit der Luft in Berührung ist, niemals roth werden. Sobald die Kohle über den Retorten gehörig angehäuft und die Füllung regelmäßig weggezogen ist, arbeitet der Apparat außerordentlich gut.

Der Behälter *C*, in welchen die Kohle, sobald sie hinreichend geglüht ist, abgelassen wird, ist in eben so

viele Abtheilungen getheilt, als Retorten vorhanden sind. Die zum Verschluß von C dienenden Klappen a sind flache Platten von Gußeisen und haben den Zweck, die Verbindung zwischen den Retorten und Behältern zu öffnen oder zu schließen. Sie werden durch die an jeder Seite des Grundrisses hervorragenden Handhaben in Thätigkeit gesetzt. Die Herren Pontifex und Wood construirten ursprünglich diesen Verschluß aus einer flachen schmiedeeisernen Platte, welche bis an das Ende des Retortensatzes reichte, fanden aber, daß eine so lange Platte von dünnem Eisen biegsam war und sich durch die Hitze krümmte; daher wurden für jede Retorte besondere Schieber substituirt. Der lange durchlöcherte Schieber wird indessen zum Herauslassen der Kohle in die Rollwagen, welche zum Fortschaffen dienen, beibehalten, da die Hitze an dieser Stelle nicht mehr stark genug ist, um eine Krümmung zu veranlassen.

In dem Längendurchschnitt des Wiederverbrenners oder Wiederbelebers ist ein Durchschnitt sämmtlicher in der Mitte, über der Linie der Vereinigung der beiden Beine, quer durchgeschnittenen Retorten angegeben; daher zeigt er die Endränder der sich schief gegen die Beine oder sog. „breechings" neigenden Retorten.

Der Querdurchschnitt bietet die in der Mitte quer durchgeschnittenen Retorten in rechten Winkeln zu dem Längendurchschnitt. — Die Richtung, welche die Kaminröhren nehmen, ist in den Abbildungen durch die Pfeile angedeutet.

Eine jede dieser Retorten ist im Stande, in je 15 bis 20 Minuten 50 Pfd. Kohle wiederzubeleben, und daher wird der ganze Brenner oder Wiederbeleber in einer Stunde wenigstens $9\frac{1}{2}$ Ctnr. einer solchen erneuerten Kohle liefern können.

Außer den oben beschriebenen Oefen, von denen der Parker'sche große Aehnlichkeit mit dem Schatten'schen, der Pontifex'sche mit dem Hosenofen zeigt, sind in England noch folgende Arten von Wiederbelebungsöfen im Gebrauch:

Bowman's Ofen. Bowman führte statt der stehenden Cylinder drehende Retorten ein, in welchen die Kohle während des Glühens stets umgeworfen und bewegt, in Folge dessen leichter und gleichförmiger und mit Ersparung von Brennmaterial geglüht wird.

Torr's Ofen. Torr verbesserte Bowman's Ofen durch Anbringung einer langen Platte im Innern der Retorte, um ein vollständigeres Umwenden der in der Retorte hin und her fallenden Kohle zu erreichen, und gab ihm durch diese einzige Einrichtung eine um 10 Tonnen Knochenkohle erhöhte Leistung.

Bryant's Ofen. Bryant's Retortenofen ist von Torr's und Bowman's nur dadurch verschieden, daß bei ihm die Bewegung der Retorten nicht eine continuirlich rotirende, sondern abwechselnd hin und her drehende ist. Die Bewegung geschieht durch ein sogenanntes Wechsel- oder Mangelrad und Vorgelege. Bryant stellte mehrere Retorten neben einander auf, verband ihre Treibachsen durch Zahnräder und bewegte nur die erste durch den Umkehrmechanismus.

Ofen von Brinjes und Collins. Bei allen [illegible]n Oefen ist die Arbeit keine wirklich continuirliche, [illegible] Retorte zwar nach dem Ausglühen einer jeden Portion Kohle zur Aufnahme einer neuen fertig ist, die jedesmalige Füllung aber durch Handarbeit geschehen muß. Die erste Einrichtung, wodurch das Glühen der Kohlen wirklich continuirlich wurde, ist von Brinjes und Collins angegeben.

Brinjes und Collins brachten in einer liegenden Retorte eine archimedische Schraube an, durch welche die Kohle in demselben Maße, als der Ofen bewältigen konnte, fortbewegt wurde. An dem einen Ende fiel durch einen Fülltrichter die vorgetrocknete Kohle fortwährend in die glühende Retorte und wurde durch die Rotation der Schraube dem anderen Ende zugeführt, wo sie in engen Kühlröhren aufgefangen und weiter fortgeschafft wurde.

Drummond's Ofen. Eine bessere Ausnutzung der Heizkraft wurde, bei gleichfalls continuirlicher Arbeit, durch Drummond erreicht; derselbe stellte zwei oder mehrere Retorten, der Raumersparniß halber in entgegengesetzter Richtung geneigt, über einander auf. Nur die unterste Retorte dient zum Glühen der Kohle und wird von der Flamme der Heizung direct umspielt, während die oberen Retorten, zum Vorwärmen bestimmt, durch die abziehende Wärme geheizt werden. Durch einen Fülltrichter gelangen die Kohlen ununterbrochen in die oberste Retorte und sinken, da sich alle Retorten nach den eben beschriebenen Einrichtungen entweder continuirlich oder auch abwechselnd hin und her bewegen, durch ihre eigene Schwere allmälig nach der untersten Retorte und von dort schließlich in einen Dämpfer, wo sie verweilen, bis sie zum Gebrauch kalt genug sind.

Torr verbesserte den Drummond'schen Ofen dadurch, daß er in geraden und festliegenden Retorten die von Brinjes eingeführte archimedische Schraube anbrachte und die Abkühlung der Kohlen nicht in einem feststehenden Dämpfer, sondern in einer rotirenden Trommel vornahm.

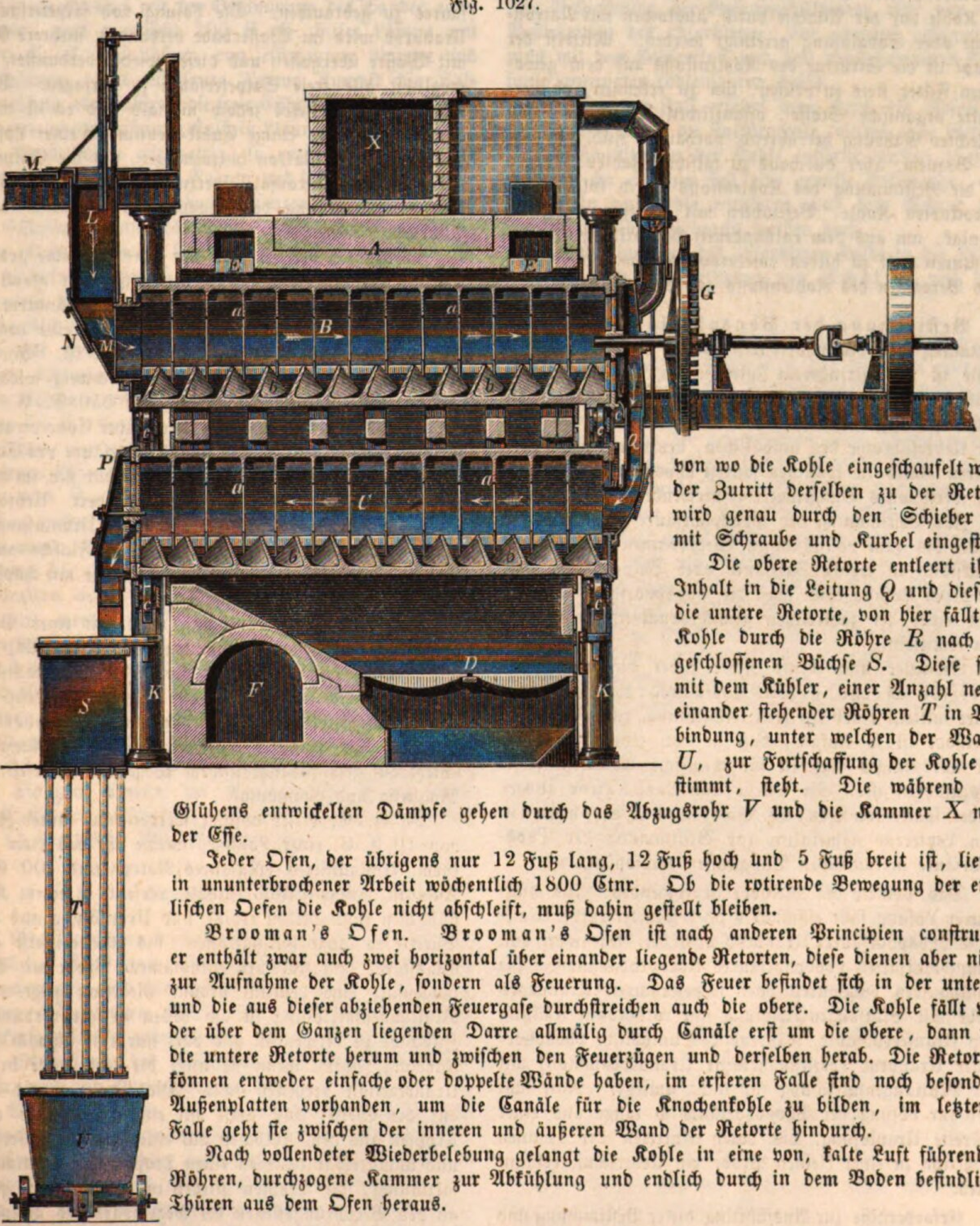
Brinjes' Ofen. Auf eine außerordentlich wirksame, einfache und sinnreiche Construction hat Brinjes 1865 ein Patent erhalten (Fig. 1027).

B und C sind horizontal liegende Retorten, welche sich beide um ihre Achse abwechselnd nach der einen und der anderen Seite um fast einen ganzen Kreisumfang drehen. Die obere Retorte wird direct durch ein sogenanntes Mangelrad in Bewegung gesetzt und diese wird auf die untere durch eine endlose Kette übertragen. Beide Retorten ruhen auf den Frictionsrollen cc. Die obere Retorte B wirkt eigentlich als Trockenraum für das in der unteren stattfindende Glühen und ist in einem gesonderten Raume oberhalb der eigentlichen Feuerung D enthalten, die Feuergase circuliren um die untere Retorte und treten dann erst durch Oeffnungen im Gewölbe in den oberen Raum, von dort in die Esse. Die beiden Retorten sind immer mit einer Reihe von Kränzen aa in Zwischenräumen von 6 bis 8 Zoll versehen, zwischen diesen Kränzen sind Leisten angebracht, welche die Kohle bei der oscillirenden Bewegung der Retorte mit in die Höhe nehmen. In jedem Kranze ist eine Oeffnung vorhanden; alle diese Oeffnungen liegen in einer geraden Linie. Damit nun die Kohle während des Glühens sich continuirlich durch die Re-

torte fortbewege, ist zwischen je zwei Kränzen immer ein winkliger Vorsprung b von der Gestalt einer dreiseitigen Pyramide angegossen, und zwar in einer Linie mit den Vorsprüngen der Kränze. Die beiden entgegengesetzten Seiten dieser Vorsprünge haben einspringende Winkel, um die Kohle bei der theilweisen Drehung der Retorte nach dem nächsten Zwischenraum hinzuleiten.

Der Fülltrichter L öffnet sich nach der Bühne M,

Fig. 1027.



von wo die Kohle eingeschaufelt wird, der Zutritt derselben zu der Retorte wird genau durch den Schieber M' mit Schraube und Kurbel eingestellt.

Die obere Retorte entleert ihren Inhalt in die Leitung Q und diese in die untere Retorte, von hier fällt die Kohle durch die Röhre R nach der geschlossenen Büchse S. Diese steht mit dem Kühler, einer Anzahl neben einander stehender Röhren T in Verbindung, unter welchen der Wagen U, zur Fortschaffung der Kohle bestimmt, steht. Die während des Glühens entwickelten Dämpfe gehen durch das Abzugsrohr V und die Kammer X nach der Esse.

Jeder Ofen, der übrigens nur 12 Fuß lang, 12 Fuß hoch und 5 Fuß breit ist, liefert in ununterbrochener Arbeit wöchentlich 1800 Ctnr. Ob die rotirende Bewegung der englischen Oefen die Kohle nicht abschleift, muß dahin gestellt bleiben.

Brooman's Ofen. Brooman's Ofen ist nach anderen Principien construirt, er enthält zwar auch zwei horizontal über einander liegende Retorten, diese dienen aber nicht zur Aufnahme der Kohle, sondern als Feuerung. Das Feuer befindet sich in der unteren und die aus dieser abziehenden Feuergase durchstreichen auch die obere. Die Kohle fällt von der über dem Ganzen liegenden Darre allmälig durch Canäle erst um die obere, dann um die untere Retorte herum und zwischen den Feuerzügen und derselben herab. Die Retorten können entweder einfache oder doppelte Wände haben, im ersteren Falle sind noch besondere Außenplatten vorhanden, um die Canäle für die Knochenkohle zu bilden, im letzteren Falle geht sie zwischen der inneren und äußeren Wand der Retorte hindurch.

Nach vollendeter Wiederbelebung gelangt die Kohle in eine von, kalte Luft führenden Röhren, durchzogene Kammer zur Abkühlung und endlich durch in dem Boden befindliche Thüren aus dem Ofen heraus.

Untersuchung der Knochenkohle. — Bestimmung des Kohlenstoffgehalts. Dieselbe geschieht in Fällen, wo es auf eine große Genauigkeit ankommt, auf elementaranalytischem Wege.

Hinreichend genau ist ferner das Auskochen der Kohle mit Salzsäure, Abfiltriren des zurückbleibenden Sandes und Kohlenstoffs auf ein gewogenes Filter und Verbrennen desselben. Der Kohlenstoff wird dann aus der Differenz des auf dem Filter gewogenen Sandes und Kohlenstoffs und des durch Glühung ermittelten Sandes berechnet. Diese Methode hat sogar nach Hugo Schulz bei stark mit organischen Stoffen verunreinigten

Kohlen entschieden den Vorzug vor dem elementaranalytischen Wege, da alle löslichen organischen Stoffe in den Salzsäureextract gehen und die Menge der dem Kohlenstoff anhängenden organischen Theile meistens verschwindend klein ist. Wenn dem nicht so ist, so muß die Kohle vor der Analyse durch Auskochen mit Natronlauge oder Sodalösung gereinigt werden. Mittelst der Loupe ist die Structur des Kohlenstoffs auf dem gewogenen Filter stets zu prüfen, um zu erkennen, ob verkohlte organische Stoffe, pflanzlichen Ursprungs, von schlechter Gährung herrührend, vorhanden sind.

Bequem, aber durchaus zu falschen Zahlen führend ist die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Glühen der getrockneten Kohle, Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, um aus dem entstandenen Aetzkalk wieder kohlensauren Kalk zu bilden, wiederholtes schwaches Glühen und Berechnen des Kohlenstoffs aus dem Verlust.

Bestimmung der Phosphorsäure. Die Bestimmung des phosphorsauren Kalks in der Knochenkohle ist von geringerem Interesse für den Zuckerfabrikanten als für den Landwirth, der die Knochenkohle nach der Aufschließung mit Schwefelsäure, d. h. nach der Ueberführung des unlöslichen, neutralen, phosphorsauren Kalks in löslichen sauren phosphorsauren Kalk, als werthvolles Düngematerial verwendet.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure glüht man die Kohle bis zum vollständigen Weißbrennen und löst den Rückstand in wenig Salzsäure oder Salpetersäure auf. In dieser Lösung kann man die Phosphorsäure nach irgend einer der zahlreichen gewichtsanalytischen Methoden ermitteln.

Schneller und ebenso sicher führt die maßanalytische Methode, die Ausfällung der Phosphorsäure mittelst einer titrirten Uranlösung, zum Ziel. Die Methode ist so einfach, daß sie von jedem Praktiker, der nur einiges Geschick für chemische Arbeiten zeigt, auszuführen ist. Sie wurde von Neubauer ausgebildet, später von Pincus, Bädeker und Stohmann, von Letzterem namentlich zur Bestimmung der Phosphorsäure in käuflichen Düngstoffen empfohlen.

Das Princip der Methode ist folgendes: Aus essigsaurer Lösung fällt essigsaures oder salpetersaures Uranoxyd phosphorsaures Uranoxyd oder bei Gegenwart von Ammoniaksalzen phosphorsaures Uranoxydammon. Die Lösung des essigsauren oder salpetersauren Uranoxyds giebt mit Blutlaugensalzlösung eine rothbraune Fällung von Uranferrocyanid, während das unlösliche phosphorsaure Uranoxyd (beziehungsweise Uranoxydammon) mit der Blutlaugensalzlösung sich nicht umsetzt. Man fügt also zur Lösung der Phosphorsäure so lange aus einer Bürette Uranlösung, bis durch Eintreten der braunen Reaction in einer kleinen Probe ein Ueberschuß erkannt wird.

Erfordernisse zur Ausführung dieser Bestimmung sind folgende:

Eine Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Uranoxyd, von welcher 1 C.-C. 5 Milligramme Phosphorsäure ausfällt. Man bereitet diese Lösung durch Digeriren von käuflichem Uranoxyd mit [illegible] Essigsäure, dasselbe löst sich in der Wärme in Salpetersäure leicht auf, schwer dagegen in Essigsäure. Das käufliche gelbe Uranoxydnatron löst sich leichter als das Uranoxyd in Essigsäure und wird vortheilhaft statt des Uranoxyds verwendet, wenn man es vorzieht, anstatt des salpetersauren Salzes essigsaures zu gebrauchen. Die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd wird im Wasserbade verdampft, mehrere Male mit Wasser übergossen und dieses wieder verdunstet, um möglichst alle freie Salpetersäure zu verjagen. Vollständig gelingt dieses jedoch niemals und es ist unbedingt erforderlich, einige Cubik-Centimeter einer Lösung von essigsaurem Natron hinzuzufügen, um die Salpetersäure in das Natronsalz überzuführen, freie Essigsäure thut der Ausfällung des phosphorsauren Urans keinen Abbruch.

Zweckmäßig bereitet man sich jedes Mal eine größere Portion der Uranlösung und bringt sie nicht gleich bis zur gewünschten Verdünnung, da eine verdünntere Lösung sich am Lichte leicht zersetzt, während eine concentrirtere gegen dasselbe weniger empfindlich ist. Im Laboratorium der Versuchsstation Braunschweig wird die concentrirtere Lösung so gestellt, daß 250 C.-C. derselben zum Liter aufgefüllt die gewünschte Concentration, entsprechend 5 Milligrammen Phosphorsäure pro Cubik-Centimeter, geben. Eine solche Lösung hat sich im Laufe eines Jahres so gut wie gar nicht verändert. Uebrigens ist es rathsam, vorzüglich die verdünnte Uranlösung im dunkeln Schranke in einer geschwärzten Flasche aufzubewahren, das Ueberziehen der Glasgefäße mit Asphaltlack leistet hierbei vorzügliche Dienste.

Der Titer der Uranlösung wird mit einer Phosphorsäure von genau bestimmtem Gehalt gestellt; eine solche wird durch Auflösen von reinem krystallisirten phosphorsauren Natron in so viel Wasser dargestellt, daß 1 C.-C. möglichst genau 5 Milligramme Phosphorsäure enthält. Die genauere Titerstellung dieser Lösung geschieht auf gewichtsanalytischem Wege mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak.

20 C.-C. dieser Lösung werden nun unter Zusatz von 10 C.-C. einer Lösung, welche auf das Liter 100 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron und 100 Grm. Acetum concentratum enthält, versetzt, in einem Kochfläschchen zum Sieden erhitzt und Uranlösung aus einer Bürette so lange hinzugelassen, bis eine mittelst eines Glasstabes dem Kölbchen entnommene Probe mit Blutlaugensalz eine deutlich braune Reaction zeigt. Die Blutlaugensalzlösung ist am besten in sehr verdünntem Zustande zu verwenden und darf nur eine schwach gelbe Färbung zeigen, wenn sie nicht die beginnende braune Uranreaction verdecken soll. Die Probe macht man auf die Weise, daß man mit einem Glasstabe einen Tropfen aus dem Kölbchen auf einen weißen Teller setzt und unmittelbar daneben einen Tropfen der Blutlaugensalzlösung, die Tropfen fließen in einander und zeigen an den Berührungsstellen bei Gegenwart des geringsten Ueberschusses von Uran eine deutliche, scharf begrenzte braune Zone.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in der Knochenkohle geschieht nun folgendermaßen:

Man verascht im Platintiegel 5 bis 10 Grm. Knochenkohle, löst den Glührückstand in einem 500 C.-C.-Kol-

ben, unter Zusatz von 10 bis 20 C.=C. Salzsäure oder Salpetersäure in der Wärme auf, läßt erkalten und füllt bis zur Marke der Maßflasche auf. Nach gehörigem Durchschütteln filtrirt man durch ein Faltenfilter von dem ungelösten Sand ab (diese Bestimmung wird daher zweckmäßig mit der Bestimmung des Sandes combinirt), und vermischt 200 C.=C. dieser Lösung mit 100 C.=C. der Lösung von essigsaurem Natron und Essigsäure. Das essigsaure Natron stumpft die Salpetersäure ab, während die freie Essigsäure dazu bestimmt ist, den phosphorsauren Kalk in Lösung zu halten. War die Knochenkohle eisenhaltig, so entsteht auf Zusatz der Lösung von essigsaurem Natron und Essigsäure ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Eisen, da dieses in Essigsäure nicht löslich ist. Wenn der Niederschlag von phosphorsaurem Eisen einigermaßen bedeutend ist, so filtrirt man ihn ab, wäscht aus und glüht ihn; sein Gewicht muß natürlich, weil er nur aus 200 C.=C. ausgefällt wurde, mit 2,5 multiplicirt werden und die sich aus ihm ergebende Phosphorsäuremenge zu der durch Titration ermittelten addirt werden. Von der vom Eisenniederschlage abgelaufenen Flüssigkeit entnimmt man 50 C.=C. zur Titration in eine Kochflasche und verfährt, wie oben beschrieben, bis das Eintreten der braunen Reaction einen Ueberschuß von Uran anzeigt. Da 300 C.=C. 200 C.=C. der Knochenkohlenaschelösung enthalten, so entsprechen die zur Titration genommenen 50 C.=C. 33,3 C.=C. der ursprünglichen Lösung, die gefundenen Zahlen müssen daher durch Multiplication mit 15 auf die ursprünglichen 500 C.=C. reducirt werden. Ein Beispiel macht weitere Worte überflüssig.

6,392 Grm. Knochenkohle à 500 gelöst geben in 200 C.=C. mit 100 C.=C. essigsaurem Natron versetzt 0,050 $Fe_2O_3PO_5 \times 2{,}5 = 0{,}125\ Fe_2O_3PO_5 \times 0{,}47 = 0{,}05875\ PO_5 = 0{,}9$ Proc.

50 C.=C. = 33,3 ursprünglicher Lösung gebrauchten bis zum Eintritt der Reaction 25,2 C.=C. Uran (1 C.=C. = 0,005 PO_5), $25{,}2 \times 0{,}005 = 0{,}1260 \times 15 = 1{,}890\ PO_5 = 29{,}6$ Proc.

0,9

Summa 30,5 Proc. PO_5.

Bestimmung des Kalks*) in der Knochenkohle. Seit man die sorgfältige Behandlung der Knochenkohle und die Entfernung des von ihr absorbirten kohlensauren Kalks als ein Hauptmoment der Zuckerfabrikation erkannt hat, sind zahlreiche Methoden zur Ermittlung des Kalkgehalts der Kohlen in Vorschlag und zur Anwendung gebracht.

Wie schon oben bei der Wiederbelebung der gebrauchten Kohlen erwähnt ist, darf nicht der gesammte Kalkgehalt den Kohlen beim Säuerungsprocesse entzogen werden, sondern es muß diejenige Kalkmenge, welche aus den Knochen herrührt und mit dem phosphorsauren Kalk innig gemengt in den Knochenkohlen enthalten ist, stets unangetastet bleiben. Diese ursprüngliche, nicht später erst absorbirte Kalkmenge wird nach Otto's Vorgange sehr treffend als Constitutionskalk bezeichnet, da ihre Entfernung ohne eine vollständige Zerstörung der Kohle nicht möglich ist.

Die zur Ermittlung des Kalkgehalts gebräuchlichen Methoden sind nun zweierlei Art; sie bezwecken entweder eine Bestimmung der Gesammtkalkmenge oder nur eine Bestimmung des absorbirten, nur obenauf gelagerten, nicht mit dem Kohlenstoff und dem phosphorsauren Kalk innig gemengten kohlensauren Kalks.

Im letzteren Fall erfährt man durch die Resultate der Analyse direct die Kalkprocente, welche ohne Gefahr für die Constitution der Kohle entfernt werden dürfen, während im ersteren Fall eine gewisse Kalkmenge, als normal in der Kohle enthalten, von dem Befund der Analyse in Abzug gebracht werden muß.

Die Bestimmung des absorbirten Kalks in der Kohle geschieht nach den Methoden von Schatten und von Otto.

Methode der Kalkbestimmung nach Schatten. Die ältere, die Schatten'sche Methode, war die erste in der Praxis der Zuckerfabrikation eingeführte, verbreitete sich sehr schnell und hat sich noch jetzt in vielen Fabriken trotz der vereinfachten neuen Methoden und trotz der falschen Zahlen, die sie in vielen Fällen giebt, erhalten. Sie beruht auf der Annahme, daß durch verdünnte Essigsäure nur der absorbirte Kalk, nicht der Constitutionskalk gelöst wird. Eine gewogene Knochenkohlenmenge wird mit Essigsäure von einer bestimmten Concentration digerirt, die verdunstete Säure ersetzt und das Ganze filtrirt. Durch Einsenken eines Aräometers in die erkaltete Flüssigkeit erfährt man das specifische Gewicht und kann aus diesem den Kalkgehalt berechnen. Schatten's Aräometer (Kalkwage) ist so construirt, daß seine Grade Procenten von kohlensaurem Kalk entsprechen.

Nach genauen Bestimmungen von Otto entspricht der Nullpunkt der Schatten'schen Scala bei 15° R. dem spec. Gew. 1,0115, der funfzehnte Grad dem spec. Gew. 1,0640.

Anstatt der Schatten'schen Kalkwage läßt sich eben so gut eine genau gearbeitete Brix'sche Spindel, die in jeder Zuckerfabrik vorhanden ist, verwenden. Otto berechnet für die Anwendung dieser Spindel folgende Zahlen:

Brix.	Schatten.	Brix.	Schatten.	Brix.	Schatten.
4	..... 1,2°	8	..... 5,8°	12	..... 10,5°
4,5	..... 1,7°	8,5	..... 6,4°	12,5	..... 11,1°
5	..... 2,3°	9	..... 7,0°	13	..... 11,7°
5,5	..... 2,9°	9,5	..... 7,6°	13,5	..... 12,2°
6	..... 3,5°	10	..... 8,2°	14	..... 12,8°
6,5	..... 4,1°	10,5	..... 8,7°	14,5	..... 13,4°
7	..... 4,7°	11	..... 9,3°	15	..... 14,0°
7,5	..... 5,2°	11,5	..... 9,9°		

Die Ausführung der Schatten'schen Kalkbestimmung geschieht folgendermaßen:

Die zur Analyse zu verwendende Kohle wird in einem Mörser zerstoßen und durch Sieben in ein Pulver von der Feinheit eines feinen Schießpulvers verwandelt, nachdem man dieselbe vorher mehrere Male ausgewaschen und nach dem Waschen geglüht hat. Von diesem Kohlenpulver wägt man 8 Loth (120 Grm.) ab, am besten

*) Schlechtweg für kohlensauren Kalk in der Zuckerfabrikation gebräuchlich.

Otto's Methode aus und führt Beispiele an, daß bei einer Untersuchung nach dieser Methode sich für verschiedene Kohlen 9 bis 10 Proc. Salzsäure als zum Entkalken nöthig ergeben hätten, während die Kohlen schon seit langer Zeit durch Behandlung mit 1 Proc. Salzsäure in einem vorzüglichen Zustande erhalten wurden. Da Otto's Methode gar nicht die Bestimmung des Gesammtkalkgehalts, sondern nur die des beim Wiederbeleben zu entfernenden bezweckt, so würde Stammer's Erfahrung allerdings bedenklich dagegen sprechen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalks in der Kohle. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kalks durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon ist für die Praxis ihrer Umständlichkeit halber gar nicht zu gebrauchen. Auch in Laboratorien wird dieselbe selbst von geübten Chemikern seit der allgemeinen Einführung des Scheibler'schen Apparats kaum noch ausgeführt.

Die Methode bestand darin, daß man die fein zerriebene Kohle mit Salzsäure auskochte, filtrirte und den ungelösten kohligen Rückstand mit siedendem Wasser auswusch, dann im Filtrat mit Ammoniak den phosphorsauren Kalk ausfällte, filtrirte und nun in diesem Filtrat durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon aus dem durch Lösung des kohlensauren Kalks in Salzsäure gebildeten Chlorcalcium oxalsauren Kalk niederschlug.

Stammer macht auf eine Fehlerquelle bei dieser gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalks in der Knochenkohle aufmerksam, nämlich auf die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salmiak, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, und erklärt aus diesem Grunde die in allen Fällen nach dem Verfahren zu hoch gegen andere Methoden, namentlich die so leicht ausführbare Scheibler'sche Kohlensäurebestimmungsmethode, gefundenen Zahlen.

Er erhielt nach folgendem verbesserten Verfahren Zahlen, die mit den von der Kohlensäurebestimmung abgeleiteten in genügender Uebereinstimmung waren.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Salzsäure und wäscht den kohligen Rückstand wiederholt mit heißer Säure und heißem Wasser aus. Die erhaltene Lösung wird zur Verjagung der Salzsäure in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und die Ammoniaksalze durch möglichst gelindes kurzes Glühen, um eine Zersetzung des Chlorcalciums zu vermeiden, entfernt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser extrahirt und in demselben mit oxalsaurem Ammon der Kalk bestimmt. Der Niederschlag durch oxalsaures Ammon wurde nach dem Glühen als reiner kohlensaurer Kalk erfunden, während in dem nach gewöhnlichem Verfahren, sowohl durch Ausfällen mit kohlensaurem, als auch oxalsaurem Ammon, erhaltenen Niederschlage nur 70 bis 80 Proc. kohlensaurer Kalk enthalten waren.

Bei der Einfachheit der später zu beschreibenden Scheibler'schen Kohlensäurebestimmung giebt daher Stammer dieser den Vorzug vor allen Bestimmungen.

Acidimetrische Kalkbestimmung. Die acidimetrische Kalkbestimmung (Lösen in einem gemessenen Volum Normalsalpetersäure und Zurücktitriren mit Normalnatronlauge) ist für die Praxis nach Stammer ganz unbrauchbar, weil sich die richtige Grenze der Neutralisation nicht treffen läßt und man eine sehr große Menge von Natron zufügen kann, ohne eine bemerkbare Aenderung der sehr undeutlichen Lackmusreaction zu bewirken. Außerdem giebt es aber auch einen Punkt, der auch anderweit bei der Bereitung des phosphorsauren Kalks im Großen beobachtet wurde, wo sowohl rothes Lackmuspapier blau, als auch blaues roth gefärbt wird. Diese Erscheinung läßt so viel Ungewißheit über die Grenze der Reaction, daß die Bestimmung einen wirklichen Werth nicht haben kann.

Breidenstein's Kalkbestimmung. Breidenstein übergießt eine gewogene Menge Knochenkohle mit concentrirter Essigsäure in einem Porzellanschälchen und erwärmt im Wasserbade, bis aller kohlensaure Kalk gelöst, verdampft zur Trockne, um die überschüssige Essigsäure, welche phosphorsauren Kalk in Lösung bringen würde, zu verjagen, befeuchtet vier bis fünf Mal mit etwas Wasser, um auch die letzten Spuren der Säure zu vertreiben, löst in destillirtem Wasser und bestimmt das Gewicht des beim Verdampfen bleibenden essigsauren Kalks.

Da 79 Gewichtsth. essigsaurer Kalk 50 Gewichtsth. kohlensauren Kalks entsprechen, so berechnet sich der kohlensaure Kalk aus der Formel

$$x = \frac{z \,.\, 50 \,.\, 100}{g \,.\, 79} = \text{Proc.},$$

wenn x den gesuchten Procentgehalt, z das erhaltene Gewicht des essigsauren Kalks und g die Menge der abgewogenen Kohle bedeutet.

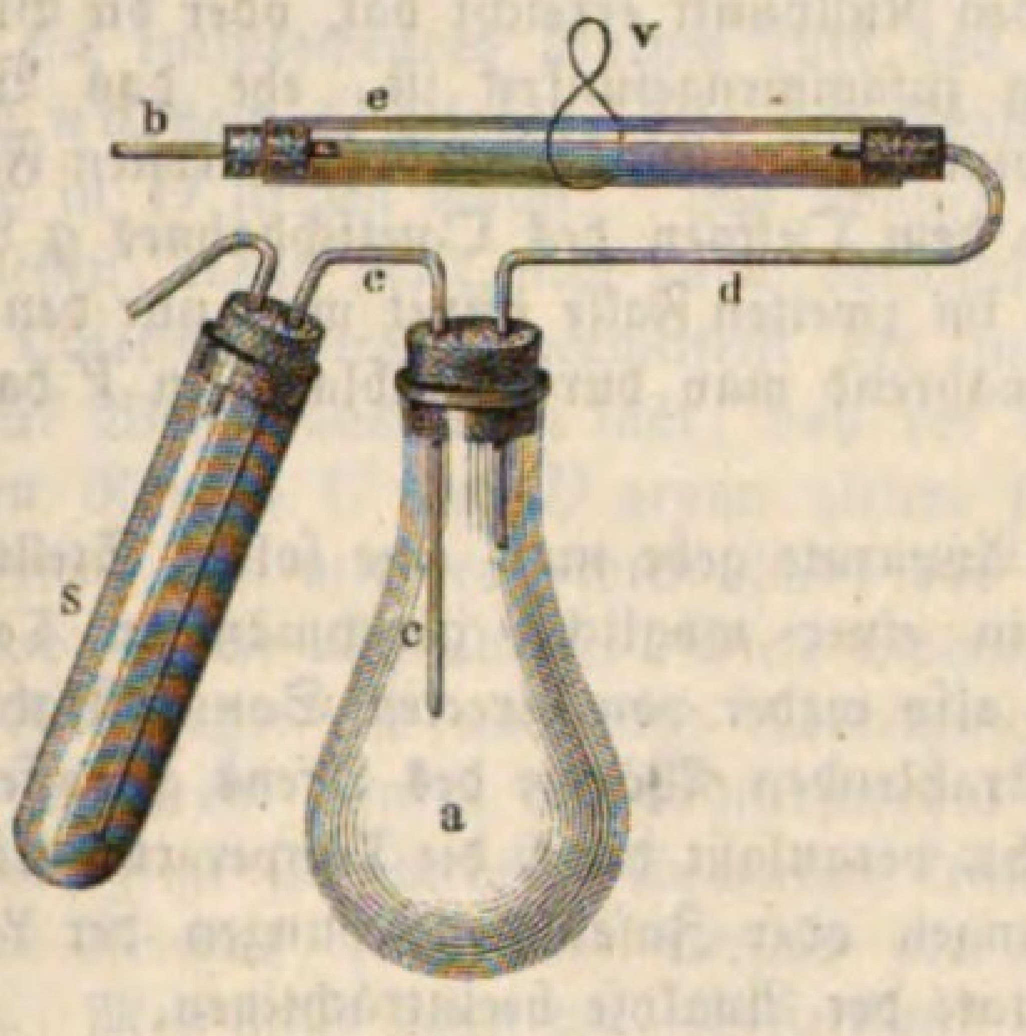
Verbreitung in weiteren Kreisen hat diese Kalkbestimmungsmethode wohl kaum gefunden, da sie äußerst zeitraubend ist, eine ziemlich bedeutende Fertigkeit in chemischen Arbeiten erfordert und dem entsprechend nicht einmal genau ist; nach Versuchen von Weiler enthielt der mit destillirtem Wasser ausgesüßte kohlige Rückstand bis 4,6 Proc. kohlensaure Kalkerde. Die Menge des durch die Essigsäure nicht gelösten Kalks ist um so größer, je höher der Gehalt der Kohle an Kohlenstoff ist.

Ermittelung des Kalkgehalts in der Knochenkohle durch die Kohlensäurebestimmung. Die Bestimmung des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle kann ferner geschehen durch Ermittelung des Gewichts der beim Digeriren mit Säuren entweichenden Kohlensäure. 22 Th. Kohlensäure entsprechen 50 Th. kohlensaurem Kalk. Man hat zu diesem Zweck die verschiedensten Apparate construirt, es seien hier nur die gebräuchlichsten erwähnt.

Weiler's Kohlensäurebestimmungsapparat. Fig. 1028 zeigt den Apparat von Weiler. *a* ist ein kleiner Kolben von möglichst dünnem Glase zur Aufnahme der zu untersuchenden Knochenkohle. Durch den doppelt durchbohrten Kork dieses Kölbchens führen zwei gebogene Glasröhren; die Röhre *d* steht mit dem Chlorcalciumrohr *e* in Verbindung, die Röhre *c* führt zu dem kleinen Gefäß *s*, in dem sich verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure befindet. Sobald man mit den Lippen bei *b* saugt, steigt die Säure in der Röhre *c* und fließt in den Kolben *a*, die sich entwickelnde Kohlensäure ent-

weicht durch d und wird durch das Chlorcalcium in e getrocknet. Die Schlinge v von dünnem Metalldraht dient zum Aufhängen des Apparats an der Wage. Hat

Fig. 1028.



die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört, so saugt man noch einige Mal durch b Luft durch den Apparat, um die Kohlensäure vollständig zu verdrängen. Will man genaue Resultate erhalten, so ist es nöthig, den Apparat während des Durchsaugens von Luft durch Einstellen in warmes Wasser gelinde zu erwärmen. Die Gewichtsdifferenz des Apparats vor der Zersetzung und nachher ergiebt die Menge der entwickelten Kohlensäure. Häufig enthält die Knochenkohle Schwefelcalcium, aus dem sich unter Einwirkung der Säure Schwefelwasserstoff entwickelt und mit der Kohlensäure entweicht, wodurch die Gewichtsdifferenz an Kohlensäure zu hoch ausfallen würde; es ist alsdann nöthig, zu der zu untersuchenden Probe ein wenig einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali hinzuzufügen. Zur Entwicklung der Kohlensäure darf dann natürlich nicht Salzsäure genommen werden, aus welcher sich durch Zersetzung mit dem chromsauren Kali Chlorgas entwickeln würde.

In Otto's Laboratorium ist ein dem oben beschriebenen sehr ähnlicher kleiner Apparat in Gebrauch.

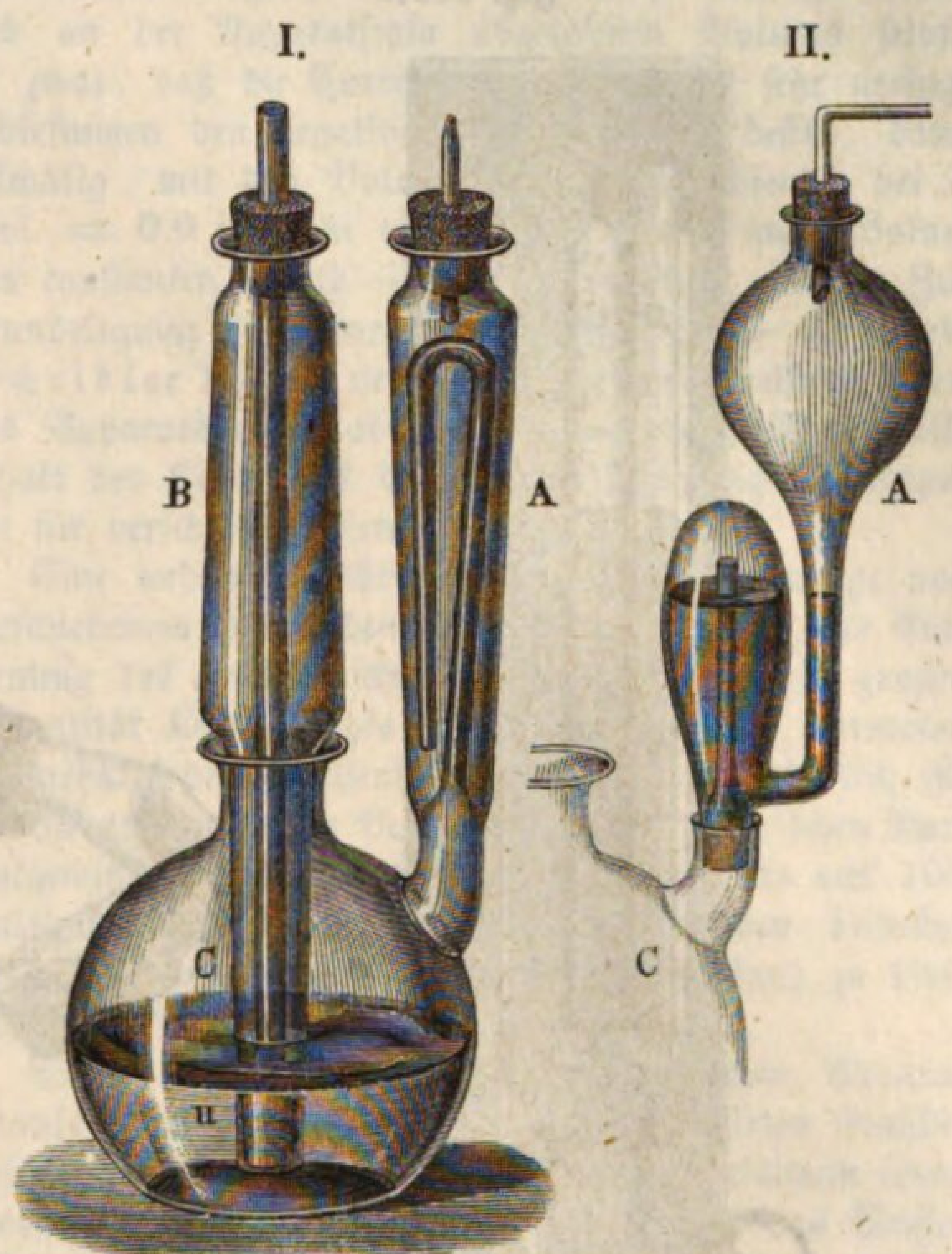
Geißler'scher Apparat. Der sich durch geringes Gewicht auszeichnende, höchst compendiöse Geißler'sche Kohlensäureapparat ist in Fig. 1029 abgebildet und ohne weitere Beschreibung verständlich. Bei der Form I. kann bei einer heftigen Entwicklung von Kohlensäure die zum Trocknen bestimmte Schwefelsäure aus A herausgeschleudert werden, dieser Uebelstand wird durch die Form II. der Trockenvorrichtung vermieden; bei einigermaßen vorsichtiger Handhabung des Apparats genügt übrigens Form I. auch vollkommen.

Bestimmung der Kohlensäure aus dem Volum. Scheibler'scher Apparat. Für die Praxis ist allen anderen Apparaten, wegen der Schnelligkeit und Sicherheit, mit welcher er arbeitet, der Scheibler'sche vorzuziehen.

Derselbe wird durch Fig. 1030 dargestellt und besteht aus folgenden Theilen*):

Zur Aufnahme der fein gepulverten Knochenkohle und als Kohlensäureentwicklungsgefäß dient die tubulirte Flasche A. Die Entwicklung geschieht durch Salzsäure,

Fig. 1029.



welche sich in dem in A aufrecht stehenden Gutta-Percha-Cylinder s befindet. Die Flasche A wird verschlossen durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit eingekittetem Gasleitungsrohr. Dieses Rohr steht durch einen Kautschukschlauch r mit der zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure bestimmten Flasche B in Verbindung. Die Flasche B ist dreifach tubulirt; der mittlere Tubus enthält eine eingekittete Glasröhre r_1, welche einerseits durch den Kautschukschlauch mit A zusammenhängt, andererseits aber in die Flasche B hineinreicht und dort mit einer „postpapierdünnen" Blase von Kautschuk luftdicht überbunden ist; aus B führt ferner ein Glasrohr uu zu dem graduirten Rohr C, ein drittes mittelst eines Quetschhahnes verschlossenes Rohr q vermittelt endlich die Verbindung von B mit der äußeren Atmosphäre. Der Gasmeßapparat C ist entweder in 100 C.-C. oder in 25 Scheibler'sche Grade ($1^0 = 4$ C.-C.) und deren Unterabtheilungen getheilt, und ist mit einem parallellaufenden Gasdruckcontrolrohr D verbunden. Dieses enthält am unteren Ende eine bei p durch einen Quetschhahn verschließbare Abflußröhre, welche bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserreservoirs E führt. Durch Einblasen von Luft durch das Kautschukrohr V ist man im Stande, das Wasser

---

*) Eine genaue Beschreibung und Gebrauchsanweisung (als Manuscript gedruckt) giebt Scheibler den Käufern seines Apparats. Die Apparate sind zu beziehen durch Herrn E. Steinkraus, Bahrendorf bei Altenweddingen im Magdeburgischen, der den Vertrieb derselben übernommen hat.

gleich in einem kleinen Gefäß, in dem man nachher mit der Essigsäure digeriren kann.

Die erforderliche Essigsäure muß gerade eine solche Verdünnung haben, daß die Schatten'sche Kalkwage bei 15° R. in ihr genau auf dem Nullpunkte steht. Durch Verdünnen des officinellen Acetum concentratum mit 3 oder 4 Th. Wasser erhält man eine Säure von annähernd der gewünschten Verdünnung, die leicht durch Zugeben von Wasser oder Acetum concentratum auf den Nullpunkt der Schatten'schen Scala einzustellen ist. Eine sorgfältige Einhaltung der Normaltemperatur (15° R.) bei dieser Operation ist durchaus nothwendig.

Von dieser verdünnten Essigsäure bringt man 16 Loth (240 Grm.) zu der abgewogenen Kohle und läßt die Tara des ganzen Gefäßes auf der Wage liegen, da nachher die beim Erwärmen verdunstete Essigsäure wieder ersetzt wird. Hat man mit einer sehr kalkreichen Kohle zu thun, so wird die größte Menge der Essigsäure neutralisirt und die überbleibende sehr verdünnte Säure wirkt nicht mehr energisch genug ein, so daß nicht sämmtlicher absorbirter Kalk gelöst wird. Man nimmt daher von einer Kohle, die zehn oder mehr Procente kohlensauren Kalk enthält, nur 4 Loth (60 Grm.) in Arbeit, während die Essigsäuremenge die obige bleibt. Die an der Schatten'schen Kalkwage abgelesenen Grade entsprechen nun nicht ganzen, sondern nur halben Procenten an kohlensaurem Kalk.

Das Gefäß mit der Kohle und der Essigsäure wird hierauf unter stetem Umrühren ca. 15 Minuten bei 60 bis 70° R. digerirt (jedenfalls so lange, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet), dann dem Erkalten überlassen und durch Zugießen von der verdünnten Säure auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Nachdem man durch Umrühren die Flüssigkeit gut gemischt, filtrirt man nun in einem Glascylinder und liest, wenn die Flüssigkeit auf die Normaltemperatur abgekühlt ist, an der eingesenkten Schatten'schen Kalkwage die Kalkprocente ab. Das Einhalten der Normaltemperatur ist übrigens unnöthig, wenn man die aus folgender Tabelle sich ergebenden Correctionen anbringt.

Bei	10°	R.	ist	abzurechnen	3/8	Proc.
"	11°	"	"	"	1/4	"
"	12°	"	"	"	1/4	"
"	13°	"	"	"	1/8	"
"	14°	"	"	"	0	"
"	15°	"	"	"	0	"

Bei	16°	R.	ist	hinzuzurechnen	0	Proc.
"	17°	"	"	"	1/8	"
"	18°	"	"	"	1/8	"
"	19°	"	"	"	1/4	"
"	20°	"	"	"	3/8	"
"	21°	"	"	"	1/2	"
"	22°	"	"	"	5/8	"
"	23°	"	"	"	3/4	"
"	24°	"	"	"	7/8	"
"	25°	"	"	"	1,0	"
"	26°	"	"	"	1 1/8	"
"	27°	"	"	"	1 1/4	"
"	28°	"	"	"	1 3/8	"
"	29°	"	"	"	1 1/2	"
"	30°	"	"	"	1 5/8	"

Otto's Kritik des Schatten'schen Verfahrens. Otto kritisirt das Schatten'sche Verfahren folgendermaßen (Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie Bd. 12, S. 416, 1864):

Das Schatten'sche Verfahren der Kalkbestimmung beruht auf der Voraussetzung, verdünnte Essigsäure löse nur den absorbirten Kalk, nicht aber die Knochenerde und den von dieser eingeschlossenen zur Constitution der Knochenkohle unbedingt erforderlichen kohlensauren Kalk. Diese Voraussetzung ist aber nur richtig, wenn gerade die zur Lösung des absorbirten Kalks nöthige Menge Essigsäure angewendet wurde; ist ein Ueberschuß von Essigsäure vorhanden, so entsteht aus dem phosphorsauren Kalk ein saures in Wasser lösliches Salz.

Will man nach dem Schatten'schen Verfahren in einer ungebrauchten Knochenkohle den kohlensauren Kalk bestimmen, so mag man operiren, wie man will, es wird unter allen Umständen phosphorsaurer Kalk in Lösung gehen und das specifische Gewicht der essigsauren Lösung beeinflussen. Die aufgelösten Mengen von phosphorsaurem Kalk sind abhängig sowohl von der Dauer der Digestion, als auch von der Temperatur, bei welcher sie erfolgt. Behandelt man die ungebrauchte Kohle in höchst fein gepulvertem Zustande nach Schatten's Verfahren, so wird zwar aller kohlensaure Kalk als der Säure zugänglich in Lösung gehen, neben ihm aber auch phosphorsaurer Kalk, da die Menge des kohlensauren Kalks lange nicht zur Neutralisation der Essigsäure ausreichte. Wird nun aber die Kohle nur so gröblich gepulvert, wie es Schatten angiebt, zum Versuche verwendet, so geht nicht aller kohlensaure Kalk, geschützt von dem ihn umhüllenden phosphorsauren Kalk, in Lösung, dafür aber eine größere Menge von phosphorsaurem Kalk. Großen Schwankungen sind die Resultate des Schatten'schen Verfahrens bei Anwendung von gebrauchten, mehr oder weniger absorbirten Kalk enthaltenden Kohlen unterworfen, da der absorbirte Kalk, nicht mit dem phosphorsauren Kalk verwachsen, von der verdünnten Essigsäure leicht gelöst wird; je größer der Gehalt der Kohle an absorbirtem Kalk ist, desto weniger wird die Knochenerde gelöst, desto mehr nähern sich die Resultate des Schatten'schen Verfahrens der Wirklichkeit, mit der sie nur in dem einen gewiß äußerst seltenen Fall zusammenfallen, nämlich dann, wenn die Menge des absorbirten Kalks zur Neutralisation der Essigsäure eben ausreicht.

Um sich zu überzeugen, ob beim Schatten'schen Verfahren phosphorsaurer Kalk in Lösung gegangen, versetzt man, nach der Ermittlung, wie viel Grade die Kalkwage in der fraglichen Flüssigkeit anzeigt, eine kleine Menge in einem Reagensröhrchen mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit; entsteht eine Fällung von nur wenigen Flocken, so ist die Menge der aufgelösten Knochenerde unbedeutend und die Angabe der Kalkwage als richtig zu betrachten; entsteht aber eine starke Fällung, so ist eine bedeutende Menge Knochenerde in Lösung und die Angabe der Kalkwage zu hoch. Man würde die Kohle zerstören, wenn man die nach der Angabe des letzteren Falles abgeleitete Salzsäuremenge zum Entkalken der Kohle verwenden wollte, und ist daher in solchem Falle gezwungen, eine willkürliche Anzahl von Procenten Kalk von den durch die Kalkwage gefundenen Zahlen

in Abrechnung zu bringen. Man pflegt 4, 3 oder 2 Proc. des gefundenen Kalks als sogenannten normalen Kalk der Kohle zu betrachten und abzurechnen, und zwar um so mehr, je geringer die Angabe der Kalkwage war.

Beweisend sind gegen Schatten's Methode Otto's analytische Belege. Hier nur ein Beispiel. Eine ungebrauchte Kohle, deren Kalkgehalt nach Schatten zu 4 Proc. ermittelt war, wurde mit 3 Proc. kohlensaurem Kalk gemengt und geprüft. Die Kalkwage zeigte nun nicht 7 Proc., sondern nur 5,5 Proc.

Otto's Verfahren der Kalkbestimmung. Otto's Verfahren bezweckt nicht eine Bestimmung des Gesammtkalkgehalts der Knochenkohlen, sondern nur eine Bestimmung des absorbirten, beim Wiederbelebungsproceß wegzuschaffenden Kalks. Otto verwirft die Anwendung der Essigsäure und zieht verdünnte Salzsäure vor; verdünnte Salzsäure löst nach Otto's Angabe bei einer dem Siedpunkt nahen Temperatur den absorbirten Kalk der Kohle sehr leicht, ohne daß phosphorsaurer Kalk in Lösung geht, wenn man einen Ueberschuß von Säure vermeidet. Man fügt zu der zu untersuchenden Knochenkohle so lange titrirte verdünnte Salzsäure, bis durch blaues Lackmuspapier der Beginn der sauren Reaction angezeigt wird, und berechnet aus den verbrauchten Cubik-Centimetern der Säure die Menge des gelösten Kalks. Der zur Constitution der Kohle gehörige kohlensaure Kalk ist freilich in der siedenden verdünnten Salzsäure auch löslich, aber doch so langsam, daß der plötzliche Eintritt der sauren Reaction nicht zu verkennen, wenn aller absorbirte Kalk gelöst ist.

Der Constitutionskalk der Knochen zeigt übrigens nach Otto ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen sehr verdünnte Säure, und läßt sich in zwei Theile trennen, von denen einer — mit der Knochenerde innig verwachsen — schwer, der andere — nur obenauf gelagert und bloß liegend — leicht von verdünnten Säuren gelöst wird. Letzterer kommt natürlich bei Otto's Methode mit in Betracht.

Die Ausführung der Bestimmung nach Otto geschieht folgendermaßen:

Zur Titration dient eine verdünnte Salzsäure von 4,5° Brix, sie enthält 3,6 Proc. Säure (spec. Gew. 1,0177). Die Brix'schen Spindeln werden so richtig angefertigt, daß die Titerstellung der Salzsäure vermittelst derselben durchaus ausreichend genau ist, wenn die Normaltemperatur 14° R. eingehalten und bei 4,5° Brix genau eingestellt wurde. 1 Th. concentrirter Säure des Handels mit 8 bis 8,5 Th. Wasser giebt annähernd eine Säure von der erforderlichen Stärke.

50 C.-C. der Probesäure enthalten 1,83 Grm. Salzsäure und neutralisiren dem entsprechend 2,5 Grm. kohlensauren Kalk, 10 C.-C. also 0,5 Grm. Von der zu untersuchenden gepulverten Kohle werden 50 Grm. abgewogen, in einen kleinen Messingkessel mit schalenförmigem Boden geschüttet und darin mit etwa 200 Grm. Wasser übergossen.

Man bringt die Flüssigkeit zum Sieden und läßt aus einer mit der Probesäure gefüllten Mohr'schen Quetschhahnbürette 5 C.-C. Säure einfließen. Dann läßt man unter Umrühren einige Minuten sieden und nimmt den Kessel von der Lampe. Nach einigen Augenblicken hat sich die Kohle etwas gesenkt, man taucht dann einen Streifen Lackmuspapier etwa $1/2$ Zoll tief in die obenstehende klare Flüssigkeit; zeigt dieser noch keine Farbenveränderung, so wiederholt man die beschriebene Procedur unter jedesmaligem Zusatz von 5 C.-C. Probesäure so lange, bis sich eine entschieden rothe Färbung des Papiers zeigt. Die Menge des Wassers ist bei der Operation nicht gleichgültig, man muß vielmehr Sorge tragen, das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen, muß aber vermeiden, zu viel Wasser hinzuzubringen; die Einwirkung der Säure in zu concentrirtem Zustande erstreckt sich auch auf den Constitutionskalk, in zu verdünntem Zustande ist sie nicht energisch genug, um den absorbirten Kalk schnell zu lösen. Im ersten Falle wird die Bestimmung zu hoch, im letzten zu niedrig ausfallen.

Will man sich mit der Farbenreaction nicht begnügen, so filtrirt man nach jedem Säurezusatz einige Tropfen der Flüssigkeit ab und versetzt mit etwas Ammoniakflüssigkeit. Läßt diese das Filtrat klar, so war noch kein phosphorsaurer Kalk gelöst und man fährt mit dem Säurezusatz fort, bis sich auf Zusatz von Ammoniak im Filtrat eine schwache Trübung zeigt.

5 C.-C. Probesäure entsprechen bei Anwendung von 50 Grm. Kohle $1/2$ Proc. kohlensaurem Kalk. Die Genauigkeit der Bestimmung auf $1/2$ Proc. hält Otto mit Recht für vollkommen ausreichend, da schon die Probenahme Differenzen von $1/2$ Proc. leicht ergeben kann.

Als Vorzug seiner Methode giebt Otto den an, daß man zum Wiederbeleben dreist die aus der Analyse direct berechnete Salzsäuremenge nehmen darf.

Das mit der Probesäure behandelte Kohlenpulver ist keineswegs frei von kohlensaurem Kalk und braust mit starken Säuren noch heftig auf. Als eine solche Probe, durch Schlämmen von den feinsten Kohlenpartikelchen befreit, fein zerrieben und nochmals mit der Probesäure behandelt wurde, ergab sich keine nennenswerthe Neutralisation der Säure. Dieser Versuch scheint zu Gunsten des Verfahrens zu sprechen.

Das Otto'sche Verfahren ist in der Praxis kaum in größerer Ausdehnung zur Anwendung gekommen. Weiler fand nach demselben in den meisten Fällen viel zu hohe Zahlen, außerdem gestaltet sich die Sache ganz anders, wenn man mit fein gepulvertem Spodium in der Siedhitze arbeitet, oder wenn ein an der Oberfläche glänzendes, steinhartes Spodium von grober Körnung in den Säurebottichen 2 bis 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure bei einer selten 30° R. übersteigenden Temperatur in Berührung bleibt. Bei Anwendung der nach Otto's Verfahren ermittelten Säuremenge würde man unter Umständen die Kohle total ruiniren, zumal da mit Zuverlässigkeit nachzuweisen ist, daß Spodium, auch wenn es regelmäßig mit Säure behandelt wurde, nach dem Gebrauch stets mehr Kalk enthält, als im ursprünglichen Zustande, und daß dieser Ueberschuß von Kalk, ohne der Structur des Spodiums zu schaden, ihm nicht zu entziehen ist.

Stammer spricht sich in ähnlicher Weise gegen

Otto's Methode aus und führt Beispiele an, daß bei einer Untersuchung nach dieser Methode sich für verschiedene Kohlen 9 bis 10 Proc. Salzsäure als zum Entkalken nöthig ergeben hätten, während die Kohlen schon seit langer Zeit durch Behandlung mit 1 Proc. Salzsäure in einem vorzüglichen Zustande erhalten wurden. Da Otto's Methode gar nicht die Bestimmung des Gesammtkalkgehalts, sondern nur die des beim Wiederbeleben zu entfernenden bezweckt, so würde Stammer's Erfahrung allerdings bedenklich dagegen sprechen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalks in der Kohle. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kalks durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon ist für die Praxis ihrer Umständlichkeit halber gar nicht zu gebrauchen. Auch in Laboratorien wird dieselbe selbst von geübten Chemikern seit der allgemeinen Einführung des Scheibler'schen Apparats kaum noch ausgeführt.

Die Methode bestand darin, daß man die fein zerriebene Kohle mit Salzsäure auskochte, filtrirte und den ungelösten kohligen Rückstand mit siedendem Wasser auswusch, dann im Filtrat mit Ammoniak den phosphorsauren Kalk ausfällte, filtrirte und nun in diesem Filtrat durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon aus dem durch Lösung des kohlensauren Kalks in Salzsäure gebildeten Chlorcalcium oxalsauren Kalk niederschlug.

Stammer macht auf eine Fehlerquelle bei dieser gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalks in der Knochenkohle aufmerksam, nämlich auf die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salmiak, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, und erklärt aus diesem Grunde die in allen Fällen nach dem Verfahren zu hoch gegen andere Methoden, namentlich die so leicht ausführbare Scheibler'sche Kohlensäurebestimmungsmethode, gefundenen Zahlen.

Er erhielt nach folgendem verbesserten Verfahren Zahlen, die mit den von der Kohlensäurebestimmung abgeleiteten in genügender Uebereinstimmung waren.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Salzsäure und wäscht den kohligen Rückstand wiederholt mit heißer Säure und heißem Wasser aus. Die erhaltene Lösung wird zur Verjagung der Salzsäure in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und die Ammoniaksalze durch möglichst gelindes kurzes Glühen, um eine Zersetzung des Chlorcalciums zu vermeiden, entfernt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser extrahirt und in demselben mit oxalsaurem Ammon der Kalk bestimmt. Der Niederschlag durch oxalsaures Ammon wurde nach dem Glühen als reiner kohlensaurer Kalk erfunden, während in dem nach gewöhnlichem Verfahren, sowohl durch Ausfällen mit kohlensaurem, als auch oxalsaurem Ammon, erhaltenen Niederschlage nur 70 bis 80 Proc. kohlensaurer Kalk enthalten waren.

Bei der Einfachheit der später zu beschreibenden Scheibler'schen Kohlensäurebestimmung giebt daher Stammer dieser den Vorzug vor allen Bestimmungen.

Acidimetrische Kalkbestimmung. Die acidimetrische Kalkbestimmung (Lösen in einem gemessenen Volum Normalsalpetersäure und Zurücktitriren mit Normalnatronlauge) ist für die Praxis nach Stammer ganz unbrauchbar, weil sich die richtige Grenze der Neutralisation nicht treffen läßt und man eine sehr große Menge von Natron zufügen kann, ohne eine bemerkbare Aenderung der sehr undeutlichen Lackmusreaction zu bewirken. Außerdem giebt es aber auch einen Punkt, der auch anderweit bei der Bereitung des phosphorsauren Kalks im Großen beobachtet wurde, wo sowohl rothes Lackmuspapier blau, als auch blaues roth gefärbt wird. Diese Erscheinung läßt so viel Ungewißheit über die Grenze der Reaction, daß die Bestimmung einen wirklichen Werth nicht haben kann.

Breidenstein's Kalkbestimmung. Breidenstein übergießt eine gewogene Menge Knochenkohle mit concentrirter Essigsäure in einem Porzellanschälchen und erwärmt im Wasserbade, bis aller kohlensaure Kalk gelöst, verdampft zur Trockne, um die überschüssige Essigsäure, welche phosphorsauren Kalk in Lösung bringen würde, zu verjagen, befeuchtet vier bis fünf Mal mit etwas Wasser, um auch die letzten Spuren der Säure zu vertreiben, löst in destillirtem Wasser und bestimmt das Gewicht des beim Verdampfen bleibenden essigsauren Kalks.

Da 79 Gewichtsth. essigsaurer Kalk 50 Gewichtsth. kohlensauren Kalks entsprechen, so berechnet sich der kohlensaure Kalk aus der Formel

$$x = \frac{z \,.\, 50 \,.\, 100}{g \,.\, 79} = \text{Proc.},$$

wenn x den gesuchten Procentgehalt, z das erhaltene Gewicht des essigsauren Kalks und g die Menge der abgewogenen Kohle bedeutet.

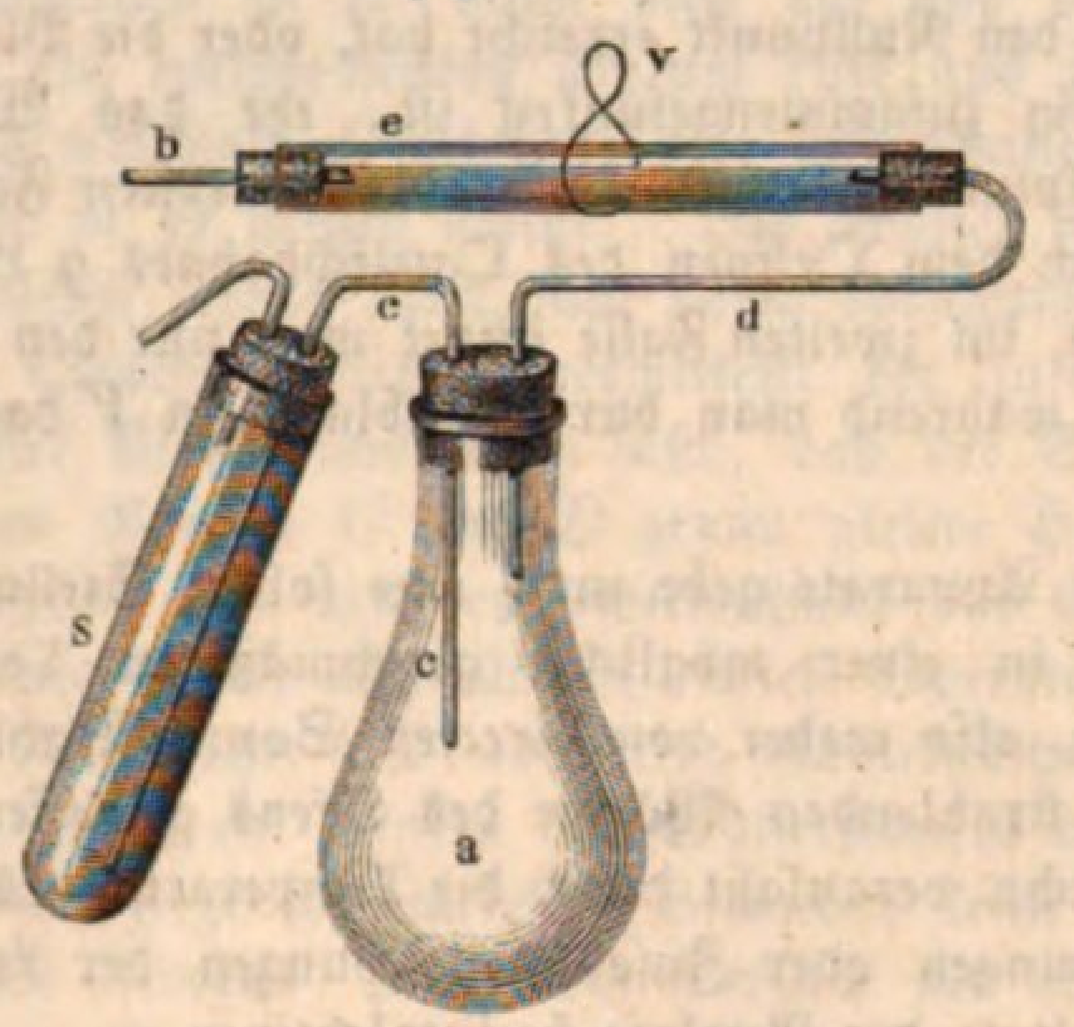
Verbreitung in weiteren Kreisen hat diese Kalkbestimmungsmethode wohl kaum gefunden, da sie äußerst zeitraubend ist, eine ziemlich bedeutende Fertigkeit in chemischen Arbeiten erfordert und dem entsprechend nicht einmal genau ist; nach Versuchen von Weiler enthielt der mit destillirtem Wasser ausgesüßte kohlige Rückstand bis 4,6 Proc. kohlensaure Kalkerde. Die Menge des durch die Essigsäure nicht gelösten Kalks ist um so größer, je höher der Gehalt der Kohle an Kohlenstoff ist.

Ermittelung des Kalkgehalts in der Knochenkohle durch die Kohlensäurebestimmung. Die Bestimmung des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle kann ferner geschehen durch Ermittelung des Gewichts der beim Digeriren mit Säuren entweichenden Kohlensäure. 22 Th. Kohlensäure entsprechen 50 Th. kohlensaurem Kalk. Man hat zu diesem Zweck die verschiedensten Apparate construirt, es seien hier nur die gebräuchlichsten erwähnt.

Weiler's Kohlensäurebestimmungsapparat. Fig. 1028 zeigt den Apparat von Weiler. *a* ist ein kleiner Kolben von möglichst dünnem Glase zur Aufnahme der zu untersuchenden Knochenkohle. Durch den doppelt durchbohrten Kork dieses Kölbchens führen zwei gebogene Glasröhren; die Röhre *d* steht mit dem Chlorcalciumrohr *e* in Verbindung, die Röhre *c* führt zu dem kleinen Gefäß *s*, in dem sich verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure befindet. Sobald man mit den Lippen bei *b* saugt, steigt die Säure in der Röhre *c* und fließt in den Kolben *a*, die sich entwickelnde Kohlensäure ent-

weicht durch d und wird durch das Chlorcalcium in e getrocknet. Die Schlinge v von dünnem Metalldraht dient zum Aufhängen des Apparats an der Wage. Hat

Fig. 1028.



die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört, so saugt man noch einige Mal durch b Luft durch den Apparat, um die Kohlensäure vollständig zu verdrängen. Will man genaue Resultate erhalten, so ist es nöthig, den Apparat während des Durchsaugens von Luft durch Einstellen in warmes Wasser gelinde zu erwärmen. Die Gewichtsdifferenz des Apparats vor der Zersetzung und nachher ergiebt die Menge der entwickelten Kohlensäure. Häufig enthält die Knochenkohle Schwefelcalcium, aus dem sich unter Einwirkung der Säure Schwefelwasserstoff entwickelt und mit der Kohlensäure entweicht, wodurch die Gewichtsdifferenz an Kohlensäure zu hoch ausfallen würde; es ist alsdann nöthig, zu der zu untersuchenden Probe ein wenig einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali hinzuzufügen. Zur Entwicklung der Kohlensäure darf dann natürlich nicht Salzsäure genommen werden, aus welcher sich durch Zersetzung mit dem chromsauren Kali Chlorgas entwickeln würde.

In Otto's Laboratorium ist ein dem oben beschriebenen sehr ähnlicher kleiner Apparat in Gebrauch.

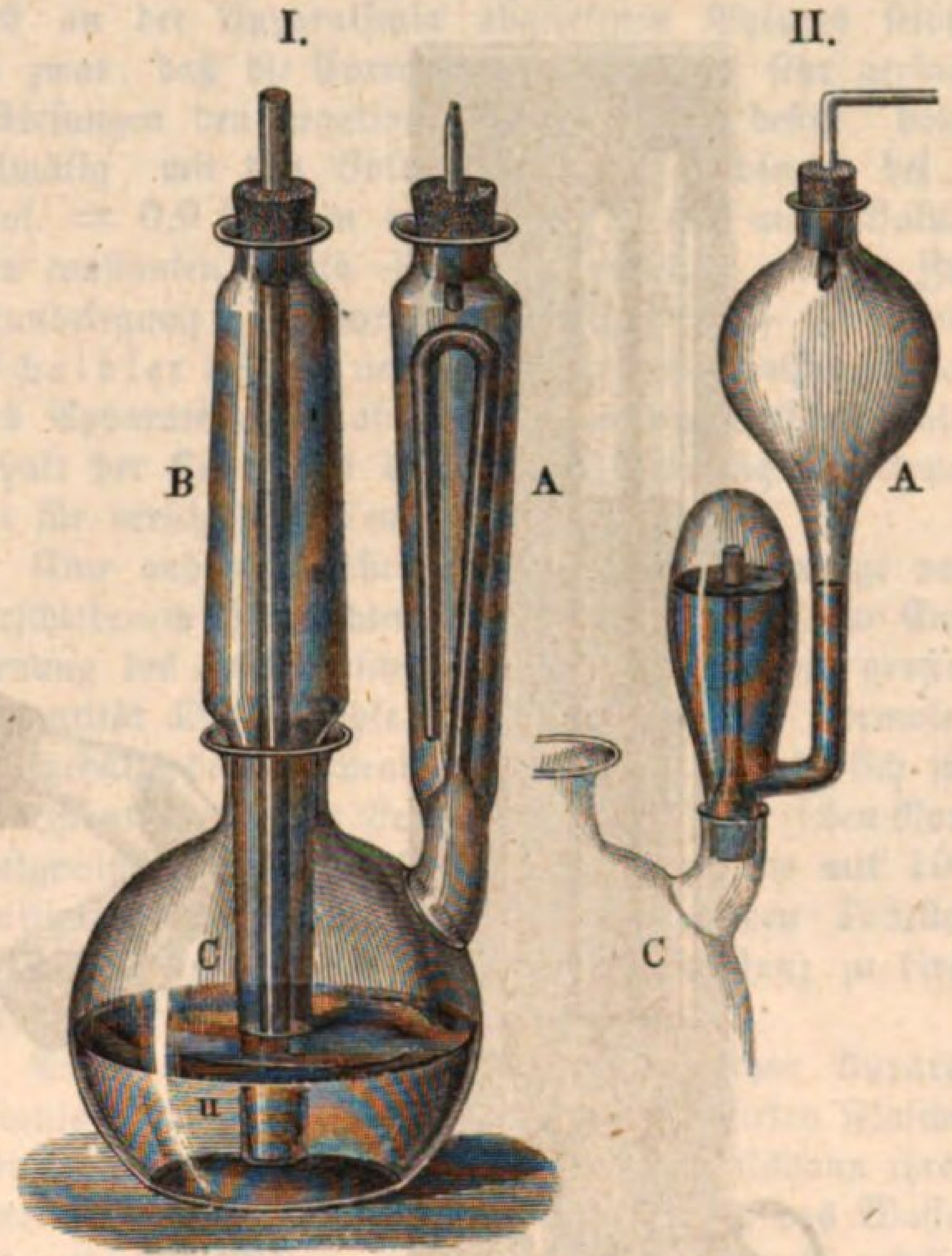
Geißler'scher Apparat. Der sich durch geringes Gewicht auszeichnende, höchst compendiöse Geißler'sche Kohlensäureapparat ist in Fig. 1029 abgebildet und ohne weitere Beschreibung verständlich. Bei der Form I. kann bei einer heftigen Entwicklung von Kohlensäure die zum Trocknen bestimmte Schwefelsäure aus A herausgeschleudert werden, dieser Uebelstand wird durch die Form II. der Trockenvorrichtung vermieden; bei einigermaßen vorsichtiger Handhabung des Apparats genügt übrigens Form I. auch vollkommen.

Bestimmung der Kohlensäure aus dem Volum. Scheibler'scher Apparat. Für die Praxis ist allen anderen Apparaten, wegen der Schnelligkeit und Sicherheit, mit welcher er arbeitet, der Scheibler'sche vorzuziehen.

Derselbe wird durch Fig. 1030 dargestellt und besteht aus folgenden Theilen*):

Zur Aufnahme der fein gepulverten Knochenkohle und als Kohlensäureentwicklungsgefäß dient die tubulirte Flasche A. Die Entwicklung geschieht durch Salzsäure,

Fig. 1029.

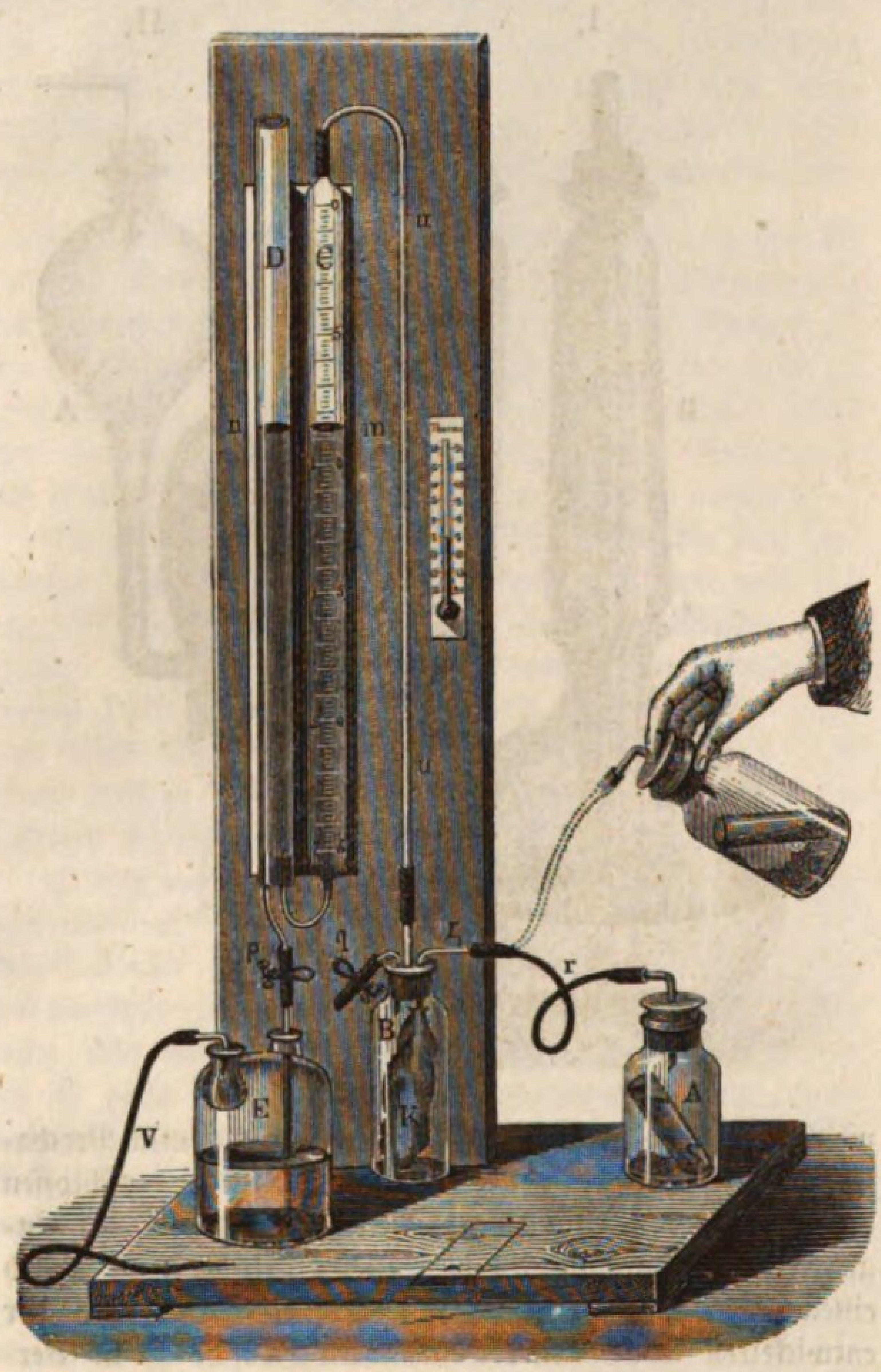


welche sich in dem in A aufrecht stehenden Gutta-Percha-Cylinder s befindet. Die Flasche A wird verschlossen durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit eingekittetem Gasleitungsrohr. Dieses Rohr steht durch einen Kautschukschlauch r mit der zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure bestimmten Flasche B in Verbindung. Die Flasche B ist dreifach tubulirt; der mittlere Tubus enthält eine eingekittete Glasröhre r_1, welche einerseits durch den Kautschukschlauch mit A zusammenhängt, andererseits aber in die Flasche B hineinreicht und dort mit einer „postpapierdünnen" Blase von Kautschuk luftdicht überbunden ist; aus B führt ferner ein Glasrohr uu zu dem graduirten Rohr C, ein drittes mittelst eines Quetschhahnes verschlossenes Rohr q vermittelt endlich die Verbindung von B mit der äußeren Atmosphäre. Der Gasmeßapparat C ist entweder in 100 C.-C. oder in 25 Scheibler'sche Grade (1^0 = 4 C.-C.) und deren Unterabtheilungen getheilt, und ist mit einem parallellaufenden **Gasdruckcontrolrohr** D verbunden. Dieses enthält am unteren Ende eine bei p durch einen Quetschhahn verschließbare Abflußröhre, welche bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserreservoirs E führt. Durch Einblasen von Luft durch das Kautschukrohr V ist man im Stande, das Wasser

*) Eine genaue Beschreibung und Gebrauchsanweisung (als Manuscript gedruckt) giebt Scheibler den Käufern seines Apparats. Die Apparate sind zu beziehen durch Herrn E. Steinkraus, Bahrendorf bei Altenweddingen im Magdeburgischen, der den Vertrieb derselben übernommen hat.

nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *p* in die Meß- und Controlröhre zu heben. Sämmtliche Theile des Apparats außer dem Entwicklungsgefäß *A* sind durch Metall-

Fig. 1030.



fassungen an ein Holzstativ dauerhaft befestigt. An dem Stativ befindet sich außerdem noch ein Thermometer. Vor jeder Bestimmung müssen die Röhren *C* und *D* bis zum Nullpunkte mit Wasser gefüllt werden. Man nimmt zu dem Zwecke den Deckel von *A* ab und bläst durch den Kautschukschlauch *V* Luft in das Wasserreservoir *E*. Wo viel mit dem Apparat gearbeitet wird, befindet sich wohl an dem Schlauche *V* ein Gummiball als Blasebalg, um das Einblasen von Luft unnöthig zu machen; derselbe ist mit einem Einschnitt versehen und dehnt sich durch seine Elasticität von selbst wieder aus, wenn er zusammengedrückt wird. Will man das Wasser aus *E* in die Höhe drücken, so verschließt man den Einschnitt mit dem Daumen, comprimirt den Ball kräftig und treibt so das Wasser nach *C* und *D*; wenn der Druck aufhört, füllt sich der Ball durch den Einschnitt von selbst wieder mit Luft. Man bringt das Wasser in *C* und *D* etwas über den Nullpunkt von *C*, um durch Ablassen nachher genau einstellen zu können, achtet aber mit aller Sorgfalt darauf, daß kein Wasser nach *B* herübertrete, was ein umständliches Auseinandernehmen und Trocknen des Apparats veranlassen würde. Die aus *C* verdrängte Luft geht in das Gefäß *B* und drückt die Gummiblase zusammen. Es kann aber der Fall eintreten, daß entweder die Blase nicht gehörig zusammengedrückt ist und durch die entwickelte Kohlensäure Gefahr liefe, gesprengt zu werden, wenn das Wasser in *C* schon den Nullpunkt erreicht hat, oder die Blase schon vollständig zusammengesunken ist, ehe das Wasser an den Nullpunkt gelangen konnte. Im ersten Falle bläst man nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *q* Luft nach *B* hinein, im zweiten Falle öffnet man nur den Quetschhahn *q*, während man durch Einblasen in *V* das Wasser hebt.

Dem Apparate gebe man eine solche Stellung, daß er stets in einer möglichst gleichmäßigen Temperatur verbleibe, also weder von directen Sonnenstrahlen, noch von der strahlenden Wärme des Ofens getroffen werde, damit nicht, veranlaßt durch die Temperaturveränderung, Ausdehnungen oder Zusammenziehungen der Luft in *B* die Resultate der Analyse beeinträchtigen.

Der Scheibler'sche Apparat kann zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung in allen solchen kohlensauren Salzen dienen, die sich mit Salzsäure in der Kälte vollständig zersetzen. Die Ausführung der Analyse geschieht nun folgendermaßen:

In das vollkommen ausgetrocknete Gasentwicklungsgefäß *A* bringt man eine gewogene Probe von Knochenkohle (1,7 Grm. nach Scheibler); die Kohle muß möglichst fein gepulvert sein, denn ihr kohlensaurer Kalk wird um so schneller von der Salzsäure zersetzt werden, eine je größere Oberfläche sie darbietet. Obgleich Scheibler nicht der Ansicht ist, daß sich in der Knochenkohle Aetzkalk findet, läßt er die gepulverte Probe dennoch vor dem Abwägen mit 10 bis 20 Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchten, dasselbe eintrocknen und die Kohle über einer Spiritus- oder Gasflamme zur Verjagung des überschüssigen kohlensauren Ammons erhitzen. Nachdem man die Probe in die Flasche *A* gebracht, füllt man das Gutta-Percha-Röhrchen *s* mit Salzsäure von 1,120 spec. Gew. (bei 17° C.). Eine Verdünnung von 2 Vol. concentrirter käuflicher Salzsäure mit 1 Vol. Wasser giebt annähernd eine Säure von dem gewünschten specifischen Gewicht, kleine Abweichungen üben übrigens keinen Einfluß auf die Resultate der Analyse. Das mit Salzsäure zu $^3/_4$ seiner Höhe gefüllte, 10 C.-C. fassende und äußerlich abgetrocknete Gutta-Percha-Rohr stellt man nun vorsichtig in *A* hinein und bringt den Wasserstand in *C*, wie oben angegeben, auf den Nullpunkt. Dann setzt man den ringsum, des sicheren Schlusses halber, mit Talg eingefetteten Glasstöpsel auf und stellt den Wasserstand in *C*, der nach Aufsetzen des Glasstöpsels etwas herabgedrückt ist, durch Oeffnen des Quetschhahnes *q* wieder ein. Bei allen vorhergehenden sowie folgenden Operationen ist darauf zu achten, daß man weder Entwicklungsgefäß *A*, noch Flasche *B* durch Umfassen mit der vollen Hand erwärme und ein Ausdehnen ihres Gasinhalts bewirke. Man schreitet hierauf zur Entwicklung der Kohlensäure, faßt das Gefäß *A* am Halse mit Daumen und Mittelfinger, während der Zeigefinger den Stöpsel hält, und bringt durch Neigung des Gefäßes *A*

die Salzsäure in S zum Ausfließen und damit in Berührung mit der Knochenkohle, deren Zersetzung sofort unter Kohlensäureentwicklung erfolgt. Die frei werdende Kohlensäure wandert durch das Gasleitungsrohr r in die Gummiblase in B, bläht diese auf und verdrängt natürlich ein entsprechendes Volum Luft aus B, welches durch uu nach C gelangt, hier das Wasser herabdrückt und in D steigen macht. Das Wasser wird aus D überfließen, wenn man nicht durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes p vermittelst der linken Hand stets so viel Wasser ausfließen läßt, daß der Stand in den beiden Röhren C und D genau gleiche Höhe einhält, während man mit der rechten Hand das Gefäß A fortwährend lebhaft umschüttelt. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwicklung und somit ein Sinken des Wasserstandes in C bemerkbar ist; zeigt sich mehrere Secunden keine Veränderung des Niveaus, so ist der Versuch als beendet zu betrachten. Man stellt dann den Wasserstand in C und D auf genau gleiche Höhe und liest den Stand des Wassers an der Scala, sowie auch den Thermometerstand ab und schreitet zur Berechnung. Bei sehr kalkreichen Kohlen findet oft eine so plötzliche Kohlensäureentwicklung Statt, daß trotz des Oeffnens des Quetschhahnes p das Wasser aus D ausfließt; man vermeidet diesen Uebelstand leicht dadurch, daß man unmittelbar vor dem Neigen des Gefäßes A aus D einige Cubik-Centimeter ausfließen läßt.

Berechnung der Kohlensäure nach Scheibler. Scheibler giebt seinem Apparat ein Normalgewichtsstück (1,7 Grm.) zur Abwägung der Kohle bei und hat Tabellen berechnet, nach denen direct die Procentzahlen an Kohlensäure oder kohlensaurem Kalk aus dem abgelesenen Volum gefunden werden können.

Das Gewicht einer beliebigen Anzahl m von Cubik-Centimetern Kohlensäure ermittelt man nach der Formel

$$G = \frac{m \times 0{,}00198\ (b - s)}{(1 + 0{,}0037\,.\,t)\ 760},$$

wenn m das abgelesene Volum in Cubik-Centimetern, b den Barometerstand, s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Das abgelesene Volum m bedarf jedoch beim Scheibler'schen Apparat einer Correction, in Folge des Umstandes, daß die zum Entwickeln der Kohlensäure dienende Salzsäure eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt. Scheibler ermittelte durch zahlreiche Versuche unter Anwendung von reinen kohlensauren Salzen die absorbirte Kohlensäuremenge und fand, daß dem abgelesenen Volum 3,2 C.-C. oder, da seine Tabellen auf Grade = 4 C.-C. berechnet sind, 0,8° zu addiren seien. Wenn man nun den Barometerstand vernachlässigt, was bei technischen Untersuchungen sehr wohl statthaft, so gestaltet sich die Formel, nach welcher Scheibler seine Tabellen berechnet hat, einfacher zu:

$$G = \frac{(m + 0{,}8)\ 0{,}000010421\ (760 - s)}{1 + 0{,}0037\,.\,A}$$

Später ermittelte Scheibler, daß die Correction von 0,8° für die Knochenkohle nicht richtig sein konnte, da bei der Zerstörung der Structur der Kohle durch die Salzsäure die in den Poren derselben verdichteten Luftarten frei werden und auf die Correctionsgröße einen Einfluß ausüben. Zahlreiche neue Versuche, von Scheibler angestellt, führten zu dem Resultat, daß der Werth der Correctionsgröße veränderlich ist, je nach der Größe des an der Apparatscala abgelesenen Volums selbst, so zwar, daß die Correction anfangs für sehr geringe Ablesungen den negativen Werth — 0,2 besitzt, dann allmälig, mit den Volumablesungen wachsend, bei 4 Vol. = 0,0 ist, um endlich bei 10 und mehr Volum den constanten Werth + 0,2 zu erhalten. Unter Zugrundelegung dieses Correctionswerthes (m + 0,2) giebt Scheibler bei den neueren Gebrauchsanweisungen seines Apparats eine Tabelle, die den procentischen Kalkgehalt der Kohle aus der directen Ablesung am Apparat für verschiedene Temperaturen angiebt.

Eine andere Tabelle giebt die Salzsäuremenge von verschiedenem specifischen Gewicht an, welche zur Entfernung des Kalküberschusses aus einer beliebig großen Quantität Knochenkohle unter Annahme des normalen Kalkgehalts der Knochenkohle zu 7 Proc. erforderlich ist.

Ist man nicht im Besitze des Scheibler'schen Normalgewichtsstückes, so braucht man nur die mit 100 multiplicirten Zahlen der Scheibler'schen Tabellen durch das angewendete Gewicht der Substanz zu dividiren, um die Procentzahlen zu erhalten.

Einen Uebelstand beim Scheibler'schen Apparat veranlaßt die Kautschukblase in der tubulirten Flasche, welche leicht rissig und undicht wird und alsdann ihren Zweck, die Absorption der Kohlensäure durch das Wasser des getheilten Rohres zu verhindern, nicht mehr erfüllt.

Dietrich's Apparat. Dietrich hat einen Apparat construirt, der, ebenso einfach als der Scheibler'sche, unter Vermeidung der Blase und Anwendung von Quecksilber statt des Wassers, genauere Resultate giebt als der Scheibler'sche. Daß übrigens der Scheibler'sche Apparat in Betreff der Genauigkeit allen Anforderungen der Praxis durchaus entspricht, braucht wohl kaum wiederholt zu werden.

Der Dietrich'sche Apparat besteht aus dem Scheibler'schen Entwicklungsgefäß und aus zwei Glasröhren von gleicher Länge und gleichem Kaliber, von denen die eine, mit einer Theilung versehen, an einem Stativ befestigt, während die ungetheilte an dem Stativ auf und nieder beweglich ist. Beide Röhren sind durch einen sehr dickwandigen Kautschukschlauch, der wenigstens die Länge der Röhren haben muß, verbunden. In den Röhren befindet sich so viel Quecksilber, als die getheilte Röhre und der Kautschukschlauch faßt. Die Ausführung der Analyse ist genau die von Scheibler angegebene, beim Ablesen des entwickelten Kohlensäurevolums wird die bewegliche Röhre soweit gesenkt, daß das Niveau des Quecksilbers in beiden Röhren gleich ist. Näheres darüber: Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie 1864, S. 163.

Auf einen Fehler, welcher bei der Ermittlung der Kohlensäure der Scheibler'schen Methode anhaftet, macht Dietrich ferner aufmerksam. Scheibler läßt in allen Fällen ein constantes Volum (0,8°, bei Knochenkohle 0,2°) als absorbirt von der Entwicklungsflüssigkeit der gefundenen Kohlensäuremenge addiren. Dieses

absorbirte Quantum ist nun aber ein sehr verschiedenes, je nachdem mehr oder weniger Kohlensäure entwickelt wird, nach dem gasometrischen Gesetz: Bei Gasgemengen steht ein Gas immer unter dem Totaldruck weniger dem von dem anderen Gas ausgeübten Druck.

Enthält das Entwicklungsgefäß z. B. 100 C.-C. Luft und entwickeln sich 100 C.-C. Kohlensäure, so werden die 100 C.-C. Kohlensäure auf 200 C.-C. ausgedehnt; in Folge dessen üben sie einen zweimal geringeren Druck aus als der Totaldruck: da nun die Absorption proportional dem Druck ist, so wird auch zweimal weniger absorbirt, als wenn Kohlensäure allein in dem Apparate wäre. Entwickelt sich z. B. 1 C.-C. Kohlensäure, so wird natürlich nur 101 Mal so wenig, als von reiner Kohlensäure absorbirt. Zwar wird dieses Gesetz nicht mit voller Strenge in Anwendung zu bringen sein, da wahrscheinlich nie eine vollständige Mischung der Kohlensäure mit der Luft stattfindet, aber es erklärt wenigstens, wie mit den volumetrischen Apparaten Kohlensäuremengen noch nachweisbar sind, die, wie man glauben könnte, eigentlich vollständig von der Entwicklungsflüssigkeit absorbirt werden müßten.

Es wurden in Dietrich's Apparat absorbirt bei Entwicklung von Cubik-Centimetern Kohlensäure:

Entwickelt.	Absorbirt.
0,9 C.-C.	0,3 C.-C.
1,8 „	0,6 „
4,0 „	0,9 „
22,2 „	2,2 „
69,6 „	3,4 „
92,8 „	4,6 „

Der Fehler ist übrigens bei dem Scheibler'schen Apparat leicht zu umgehen, wenn man sich, unter Anwendung von reinem kohlensauren Kalk und Berechnung der absorbirten Kohlensäuremenge (aus der Differenz der gefundenen und theoretischen Kohlensäure), den Absorptionscoefficienten für bestimmte Punkte der Scala (vielleicht von 10 bis 10 C.-C.) feststellt, und anstatt des Scheibler'schen constanten Factors dem gefundenen Gasvolum addirt.

Apparat von Pinkus. Pinkus mißt die Spannung der in einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche entwickelten Kohlensäure durch die Höhe einer durch die Kohlensäure gehobenen Quecksilbersäule. Eine Fehlerquelle dieses Apparats liegt in der unter dem verschiedenen Druck sehr verschiedenen Absorption der Kohlensäure in der Entwicklungsflüssigkeit.

Zabel's Apparat. Der vom Techniker Zabel empfohlene Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Knochenkohle stimmt mit dem von Fr. Mohr (s. dessen Titrirmethoden) angegebenen Apparat vollkommen überein, ist aber schon früher von Scheibler (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 65, S. 228, 1855) veröffentlicht, der sein Prioritätsrecht (Krit. Journ. f. Chem., Bd. 3, S. 721) gewahrt hat.

Der Gebrauch des Apparats ist einfach. In einem Entwicklungskolben befindet sich die zu untersuchende, genau abgewogene Menge Knochenkohle, und wird hier durch die aus einem pipettenähnlichen Glasrohr mittelst eines Quetschhahnes zuzulassende Salzsäure zersetzt, die entwickelte Kohlensäure geht durch ein Rohr in eine Woulf'sche Flasche. Diese enthält entweder eine concentrirte Kochsalzlösung oder destillirtes Wasser mit einer dünnen Schicht Mandelöl bedeckt, um die Absorption der eintretenden Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu vermeiden. Die in die Flasche eintretende Kohlensäure verdrängt ein gleiches Volum Wasser und dieses tritt durch ein vom Boden der Flasche durch einen Tubulus abgehendes Rohr aus und wird in einem in Cubikcentimeter getheilten Meßcylinder aufgefangen. Das Rohr ist in dem Stöpsel des Tubulus leicht auf und nieder zu bewegen; durch seine Bewegung wird bewirkt, daß die in der Flasche befindliche Kohlensäure gerade unter dem Druck der Atmosphäre steht. Es fließt eben so viel Wasser aus, als sich Kohlensäure entwickelt, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Auf die mannigfachen Fehlerquellen des Apparats hat Scheibler (Zeitschr. d. Vereins f. Zuckerindustrie im Zollverein, 1861, Lfrg. 81, S. 260) aufmerksam gemacht. Ein Eingehen auf dieselben würde zu weit führen, da der Apparat wohl kaum weitere Verbreitung gefunden hat.

Schulze's Apparat. Derselbe ist dem eben beschriebenen sehr ähnlich. Als Entwicklungsgefäß wendet Schulze nicht einen Kolben, sondern eine zweihalsige Woulf'sche Flasche an, in deren einem Halse eine kleine Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht befestigt ist. Diese nimmt die entwickelte Flüssigkeit (Salzsäure) auf. Durch Neigen der Woulf'schen Flasche läßt man die Säure zu der Knochenkohle fließen. Das zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure dienende Gefäß umgiebt Schulze zur Herstellung einer gleichmäßigen Temperatur mit einem weiteren Gefäß aus Zinkblech für Wasser.

Bestimmung des schwefelsauren Kalks in der Knochenkohle. Zur Bestimmung des schwefelsauren Kalks in der Knochenkohle hat man bisher zwei Methoden eingeschlagen. Die erste besteht darin, daß man die äußerst fein gepulverte Knochenkohle wiederholt mit einer Lösung von reinem, namentlich schwefelsäurefreiem, kohlensaurem Natron auskocht, filtrirt, die Knochenkohle theils durch Decantation, theils auf dem Filter mit heißem destillirten Wasser auswäscht und in dem Filtrat, nachdem das überschüssige kohlensaure Natron durch Salzsäure abgestumpft und ein Ueberschuß von letzterer vorhanden ist, die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt. Aus der erhaltenen Menge des sorgfältig ausgewaschenen und geglühten schwefelsauren Baryts wird dann die Schwefelsäure resp. der schwefelsaure Kalk berechnet. 116,5 Th. schwefelsaurer Baryt entsprechen 68 Th. schwefelsaurem Kalk, oder 100 Th. schwefelsaurer Baryt 58,4 Th. schwefelsaurem Kalk.

Kubel verfährt nach derselben Methode folgendermaßen: 30 Grm. der sehr fein gepulverten Knochenkohle werden mit etwa 200 C.-C. Wasser und 10 Grm. reinem schwefelsäurefreien kohlensauren Natron etwa eine Viertelstunde lang gekocht, nach dem vollständigen Erkalten in ein 300 C.-C. fassendes Gläschen gespült, die Flüssigkeit bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und dann noch 12 C.-C. Wasser hinzugefügt

(so viel beträgt nach Kubel's Ermittelungen das Volum von 30 Grm. Knochenkohle). Von dieser Lösung werden 200 C.-C. abfiltrirt, mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt, mit Chlorbarium ausgefällt ꝛc. Bei der Berechnung der Analyse ist zu beachten, daß nur ⅔ der Lösung zur Bestimmung der Schwefelsäure dienten, der erhaltene schwefelsaure Baryt also nicht auf 30, sondern nur auf 20 Grm. Knochenkohle zu berechnen ist.

Es geben z. B. 30 Grm. 0,524 $BaOSO_3$, nach der Gleichung $100 : 58,4 = 0,524 : x = 0,306$ $CaOSO_3$ = 1,53 Proc. Gips.

Kubel's Methode führt sehr schnell zum Ziel, da sie das zeitraubende Auswaschen der Kohle auf dem Filter vermeidet, und bleibt, hinsichtlich der Genauigkeit, hinter dem zuerst angeführten Verfahren nicht zurück.

Die zweite Methode besteht darin, daß man die Knochenkohle mit destillirtem Wasser, dem eine hinreichende Menge von Salzsäure beigemischt ist, in der Wärme digerirt, filtrirt, gut auswäscht und in dem Filtrat, wie vorher angegeben, die Schwefelsäure bestimmt. Diese Methode ist nach Versuchen von Heidepriem ebenso ungenau und unzuverlässig, als die erste Methode sicher und empfehlenswerth ist. Der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt war immer gelblich gefärbt und eisenhaltig, er enthielt außerdem Phosphorsäure, Kieselsäure, Eisen und Thonerde.

Ein Niederschlag von 0,968 Grm. enthielt beispielsweise außer 0,482 $BaOSO_3$, 0,442 Grm. BaO, 0,034 Grm. PO_5, 0,005 Grm. SiO_2, 0,005 Grm. FeO_3 und Al_2O_3.

Die Resultate fielen um 25 bis 65 Proc. zu hoch gegen die erste Methode aus.

Entschließt man sich, den Niederschlag mit kohlensaurem Natron zu schmelzen oder ihn mit Salzsäure wiederholt auszukochen, so gelangt man allerdings auch nach dieser Methode zu richtigen Resultaten; da dieses aber umständlich ist, so empfiehlt sich zur Untersuchung der Knochenkohlen nur das erste Verfahren.

Bestimmung von Schwefelcalcium in der Knochenkohle. Die Bestimmung des Schwefelcalciums setzt immer eine vorhergegangene Bestimmung der Schwefelsäure voraus. Man ermittelt den Gesammtschwefelgehalt der Kohle und berechnet den Rest, nach Abzug des als Schwefelsäure vorhandenen Schwefels, auf Schwefelcalcium. 16 Gewichtsth. Schwefel entsprechen 36 Gewichtsth. Einfach-Schwefelcalcium. Sind Schwefeleisenverbindungen vorhanden, so ist diese Bestimmung mit einem Fehler behaftet und erfordert eine besondere Eisenbestimmung; in den allermeisten Fällen kann man jedoch von dieser absehen.

Zur Ausführung der Gesammtschwefelbestimmung glüht man einige Gramm fein gepulverte Knochenkohle mit einem Gemenge von 1 Th. Salpeter und 7 bis 8 Th. Soda in einer Silberschale. Die Materialien müssen natürlich frei von Schwefel sein, wenn die Analyse richtige Zahlen liefern soll, man unterlasse deshalb niemals eine Prüfung derselben durch Auflösen von etwa 20 Grm. in reiner Salzsäure und Versetzen mit Chlorbarium; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die im Handel vorkommenden, mit rein bezeichneten Salze geben nach einigen Stunden meist einen Niederschlag von 0,01 bis 0,02 Grm. Kann oder will man sich keine reinen Materialien verschaffen, so muß man in einer genau abgewogenen Portion eine Schwefelsäurebestimmung machen, zur Schwefelbestimmung in der Knochenkohle eine gewogene Menge des Gemisches von Soda und Salpeter verwenden und von dem Befund der Analyse die in derselben enthaltene Menge von Schwefel (aus der Schwefelsäurebestimmung abgeleitet) in Abzug bringen.

H. Schulz empfiehlt anstatt des Gemenges von Soda und Salpeter ein solches aus Aetzkalk und Salpeter.

Durch den im Salpeter enthaltenen Sauerstoff werden alle Schwefelverbindungen in schwefelsaure Salze übergeführt, außerdem aber der Kohlenstoff der Knochenkohle zu Kohlensäure oxydirt. Man unterbricht die Glühoperation, wenn die Kohle vollständig weiß gebrannt ist, löst nach dem Erkalten in reiner Salzsäure, filtrirt und versetzt mit Chlorbarium, läßt mehrere Stunden zum Absitzen des Niederschlags stehen, sammelt denselben auf einem kleinen Filter von schwedischem Papier, glüht und wägt. In Fällen, wo es auf eine äußerste Genauigkeit ankommt, muß man, zur Entfernung von gelöster Kieselsäure, welche beim Versetzen mit Chlorbarium den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt verunreinigt, die salzsaure Lösung zur staubigen Trockne verdampfen, wieder in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, lösen und dann erst mit Chlorbarium ausfällen. Bei Untersuchungen für die Praxis ist diese Vorsichtsmaßregel kaum nöthig.

In 116,5 Th. des gefundenen Niederschlages sind 16 Th. Schwefel enthalten, also in 100 Th. 13,7 Th.

Beispiel. Der Gesammtschwefelgehalt einer Kohle wurde zu 0,48 Proc. berechnet. Die Bestimmung des schwefelsauren Kalks hatte 1,50 Proc. $CaOSO_3$ ergeben, also, da 68 Th. $CaOSO_3$ 16 Th. S enthalten, 0,35 Proc. Schwefel als Schwefelsäure; bleibt also auf Schwefelcalcium zu berechnen 0,13 Proc. S (im Verhältniß von 16S auf 36CaS) = 0,29 Proc. CaS.

Cyan im Spodium. Das frisch geglühte Spodium enthält Cyan in Verbindung mit Calcium, in sehr leicht nachweisbaren Mengen.

Die Untersuchung auf diesen Körper geschieht wie folgt: Circa 200 Grm. Spodium werden mit Wasser extrahirt und die erhaltene Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium in einer Porzellanschale auf 2 Grm. verdampft; bei Gegenwart von Cyancalcium bildet sich Calciumrhodanid, das an der blutrothen Eisenreaction leicht zu erkennen ist.

Beim Ausdämpfen der frisch gefüllten Filter zersetzt sich die Cyanverbindung unter Bildung von Ammoniak.

Daß durch die Anwesenheit des im höchsten Grade giftigen Cyancalciums noch keine nachtheiligen Erscheinungen in der Praxis bekannt geworden sind, hat seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der Cyanverbindungen bei erhöhter Temperatur. Es dürfte aber dennoch die Nothwendigkeit aus dem Nachweis des Cyans hervorgehen, die bei der Filtration aufgenommenen Stick-

stoffhaltigen Substanzen durch die Gährung möglichst vollständig zu entfernen, sowie die Filter vor der Filtration sorgfältig auszudämpfen." (Weiler.)

Bestimmung der Absorption für Kalk. Von Wichtigkeit für den Zuckerfabrikanten ist die Bestimmung der Absorptionskraft für Kalk in der Knochenkohle.

Weiler bedient sich hierzu einer reinen Zuckerkalklösung von circa 1,5 bis 2,0 Proc. Kalkgehalt. Eine solche Lösung hält sich in wohlverschlossenen Flaschen sehr lange. Sobald eine neue Flasche in Angriff genommen wird, wird deren Kalkgehalt zuvor genau bestimmt.

25 Grm. des auf seine Absorption zu prüfenden Spodiums werden mit 100 C.-C. dieser Zuckerkalklösung bei 14° R. in einer verschließbaren Flasche unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, darauf filtrirt, der Kalkgehalt in der Lösung alkalimetrisch bestimmt und aus der Differenz nunmehr die Menge des aus dem Zuckerkalk absorbirten Kalks berechnet.

Eine neue Kohle absorbirte:

Feinste Körnung (Gries)	45,5	Proc.
Stücken von der Größe einer Erbse	22,0	„
„ „ „ „ Bohne	15,0	„
„ „ „ „ kleiner Flintensteine	10,0	„

von der in der Zuckerkalklösung enthaltenen Kalkerde.

Untersucht man dieselbe Kohle nach dem Wiederbeleben, so wird man finden, daß sie jedesmal bedeutend an Absorptionskraft verloren.

Messung der entfärbenden Kraft der Kohle. Das erste zur Messung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle bestimmte Instrument ist von Payen vor etwa 30 Jahren entdeckt und Decolorimeter benannt. Vollkommnere Instrumente sind in den letzten Jahren von Ventzke und Stammer construirt, da aber bei diesen neueren Instrumenten das Payen'sche Princip beibehalten ist, so soll eine kurze Beschreibung des Payen'schen Decolorimeters vorausgeschickt werden.

Payen's Decolorimeter. Beim Payen'schen ebenso wie bei allen anderen Decolorimetern handelt es sich darum, eine Schicht einer dunkleren Normalflüssigkeit von einer bestimmten Dicke gleichzeitig zu beobachten mit einer Schicht einer helleren, deren Dicke man so lange vergrößern kann, bis ihre Färbung gleich der dunklen ist. Das Maß dieser Vergrößerung dient zur Berechnung der Entfärbung. Ein etwa $1\frac{3}{4}$ Zoll weites horizontales Rohr von ca. 5 Zoll Länge ist vorn durch eine aufgeschraubte Glasplatte, hinten durch einen beweglichen Lederkolben verschlossen, durch dessen Mitte ein etwa einen Zoll weites Rohr geht. Dieses engere Rohr ist ebenfalls vorn am Kolben durch eine feste Glasplatte verschlossen und läßt sich mit dem Kolben rück- und vorwärts schieben. Eine Scala zeigt an, wie groß der Raum zwischen den beiden Glasplatten ist, sie ist in 100 Millimeter getheilt. Links ist an der weiten horizontalen Röhre ein Ring von ca. $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser anzuschrauben, in welchem vorn und hinten Glasplatten im Abstande von genau 10 Millimetern fest eingesetzt sind. Der Raum zwischen diesen Platten wird von oben durch eine kleine Oeffnung mit der dunkeln als Norm dienenden Flüssigkeit gefüllt. Eine andere Portion derselben Normalflüssigkeit wird mit der zu prüfenden Knochenkohle in der Wärme oder Kälte geschüttelt und in das mit dem beweglichen Kolben versehene Rohr gegossen. Der Beobachter soll nun, indem er mit dem rechten Auge durch die Oeffnung der den Kolben durchbohrenden Röhre sieht, diesen vermöge selbiger Röhre direct mit der Hand vor- und rückwärts bewegen, bis gleiche Färbung eingetreten ist mit der Normalschicht der Flüssigkeit, welche das links befestigte ringförmige Gefäß enthält und welche zu gleicher Zeit mit dem linken Auge beobachtet werden muß. Ist Farbengleichheit vorhanden, so kann auf der Scala abgelesen werden, wie weit sich der Kolben vom Nullpunkt entfernt hat.

Die Dicke der Flüssigkeitsschicht bietet das Maß für die Entfärbung, sie muß natürlich eine um so größere werden, je vollständiger die Entfärbung eingetreten ist.

Payen's Decolorimeter leidet, außer an verschiedenen Mängeln der Construction, welche es an sich hat, an dem Uebelstande, daß es die Gesetze des Sehens nicht gehörig berücksichtigt. Man wird sehr selten Menschen finden, deren Augen von ganz gleicher Beschaffenheit sind, besonders in Beziehung auf Farbeneindrücke. Dadurch wird eine genaue Feststellung der Farbengleichheit der beiden gleichzeitig beobachteten Schichten unmöglich und will man mit demselben Auge nach einander beide Schichten beobachten, so wird die Beurtheilung der Farbengleichheit noch schwerer, da man die eine Farbe im Gedächtniß behalten muß, während man die andere betrachtet. Merkwürdigerweise setzt Payen seinen Nullpunkt dahin, wo sich beide Glasplatten berühren, während doch naturgemäß der richtige Nullpunkt da liegen muß, wo die Räume zwischen den Platten der beiden neben einander zu beobachtenden Schichten gleich groß sind; denn nur, wo gleich dicke Schichten gleich gefärbt sind, kann man mit Recht sagen, die Entfärbung ist gleich Null.

Ventzke's Decolorimeter. Ventzke hat das Princip von Payen's Decolorimeter angenommen und vervollkommnet. Verschiedene Verbesserungen in der Construction, z. B. die Bewegung des Kolbens durch eine große Drehscheibe, vermöge Trieb- und Zahnstange ꝛc., gestatten eine leichtere und bequemere Handhabung und Reinigung des Apparats, vor Allem hat aber die Vermeidung des Hauptübelstandes von Payen's Instrument, des vergleichenden Sehens mit zwei verschiedenen Augen, das Decolorimeter erst zu einem brauchbaren Instrument gemacht. Ventzke's Apparat hat zwei dicht neben einander liegende Behälter; beide sind mit verlängerten Röhren versehen, welche sich in einer Blendung vereinigen, von wo aus die vorderen Oeffnungen beider Behälter als zwei gefärbte Scheiben mit einem Auge gleichzeitig beobachtet werden können.

Dem Behälter für die Normalschicht gab Ventzke die Form der Röhren des Polarisationsapparats und eine Länge von 5 preuß. Linien. Auch der Nullpunkt erhielt im Ventzke'schen Apparat seine richtige Stelle, also bei einer Entfernung der Glasplatten von 5 Linien.

Will man mit dem Ventzke'schen Apparat beobachten, so richtet man ihn, wenn Tageslicht ist, gegen

eine möglichst hell erleuchtete Fläche von weißer Farbe. Die Beleuchtung der Fläche muß eine gleichmäßige sein, z. B. darf nicht stark bewölkter Himmel sein. In solchem Falle werden die Beobachtungen unsicher und man ist gezwungen, auf Kosten der Schärfe der Ablesungen, auf die vorderen Oeffnungen der Beobachtungsröhren mattgeschliffene Gläser zu stecken, kann sich aber dann leicht überzeugen, daß durch die Lichtzerstreuung selbst dunkle entfernte Gegenstände keinen störenden Einfluß auf die Beobachtung ausüben.

Bei Lampenlicht wählt man als Hintergrund zweckmäßig die Milchglasglocke einer Arganblampe und steckt statt der matten Gläser blaßblaue auf. Das gelbe Lampenlicht wird dadurch dem Weiß möglichst genähert.

Die Berechnung geschieht nach Tabellen, die dem Ventzke'schen Apparat beigegeben sind.

Zur Bestimmung der entfärbenden Kraft der gepulverten Knochenkohle schüttelt man nach Ventzke's Angabe ein bestimmtes Gewicht in einer Flasche 10 Stunden lang mit einer gemessenen Menge der Normalsyruplösung. Die gekörnte Kohle läßt Ventzke nicht schütteln und maceriren, weil sonst unvermeidlich Theile in Pulverform abgerieben werden; man bedient sich zu ihrer Untersuchung weit zweckmäßiger der gläsernen Filtrircylinder und ahmt dadurch das in den Fabriken gebräuchliche Verfahren nach. Alle Flüssigkeiten müssen, wenn sie zur Beobachtung in das Decolorimeter kommen, vollkommen klar filtrirt und frei von suspendirten Theilen sein.

Stammer's Chromoskop. Payen und Ventzke benutzen zu ihren Decolorimetern jedes Mal eine andere Normalfarbelösung und beziehen auf diese ihre Zahlen, während Stammer für die Farbenbestimmung mit seinem Chromoskop eine Farbeneinheit, eine Normalfarbelösung zu Grunde legt. Die Wahl dieser Normalfarbelösung ist so getroffen, daß sie in ihrem Farbenton möglichst allen zur Untersuchung kommenden Objecten entspricht und eine solche Farbentiefe besitzt, daß sie für eine sehr ausgedehnte Schattirungsreihe der Farben ausreicht, nur sehr dunkle Syrupe brauchen daher bei der Untersuchung verdünnt zu werden. Die Normalfarbelösung bleibt ein für alle Male in ihrem Rohr und wird nur von Zeit zu Zeit erneuert. Die Farbe der Normallösung, wenn sie sich verändert hat, kann jeden Augenblick auf ein beigegebenes, genau controlirtes Normalfarbeglas eingestellt werden. Die Röhren des Stammer'schen Chromoskops sind in ihrer Stellung zu einander leicht zu verändern, da es sich herausstellte, daß man ein etwas abweichendes Urtheil über Farben, wie sie sich in den beiden neben einander aufgestellten Röhren darstellen, fällt, je nachdem dieselben in ihrer Lage, in Bezug auf rechts und links vertauscht wurden. Man verändert also nach vorgenommener Beobachtung die Lage der Röhren zu einander, beobachtet dann wieder und nimmt, wenn die Resultate von einander abweichen, das Mittel. Der Stammer'sche Apparat ist so vergrößert, daß seine Scala von 0 bis 150 Millimeter geht, die Ablesung geschieht mittelst eines Nonius auf $^1/_{10}$ Millimeter genau. Im Uebrigen gleicht der Apparat dem vorher beschriebenen.

Soll die Entfärbung gemessen werden, so stellt man sich zuerst einen verdünnten Syrup durch Zusatz von Wasser auf die Farbe der Stammer'schen Normalflüssigkeit ein, erhitzt 1 Th. Kohle mit 4 Th. verdünntem Syrup unter gleichmäßigem Umschütteln fünf Minuten zum Kochen und läßt vor der Filtration noch fünf Minuten stehen. Letzteres hat den Vortheil, daß die feinen Theile der Kohle sich regelmäßig absetzen und das Filtriren schnell und klar vor sich geht, was sonst nicht immer der Fall ist. Die filtrirte Syruplösung wird sodann im Chromoskop beobachtet.

Surrogate für Knochenkohle. Surrogate für Knochenkohle sind unter großen Anpreisungen zahlreich in den Handel gebracht, ohne auch nur einen einigermaßen genügenden Ersatz für die Knochenkohle bieten zu können. Sie entfärbten meistens schlechter als die Thierkohle und waren nach einmaligem Gebrauch nicht wieder zu beleben.

Es wurden als solche Ersatzmittel empfohlen: die Kohle von bituminösem Schiefer, ferner die Kohle von Melasse (unter dem Namen Carbon).

Die Kohle, welche der Torf beim Glühen in einer Retorte, wenn alle flüchtigen Bestandtheile überdestillirt sind, hinterläßt, hat große Aehnlichkeit mit der aus Knochen, Blut oder anderen thierischen Stoffen gewonnenen Kohle. Sie ist in hohem Grade porös und besitzt ein bedeutendes Entfärbungsvermögen; 5 Th. Torfkohle entfärben eben so stark als 4 Th. Knochenkohle. Die bedeutende Porosität beruht höchst wahrscheinlich auf ihrem großen Gehalt von Mineralstoffen, der gewöhnlich 8 bis 12 Proc. und mehr beträgt.

Zur Anwendung muß die Torfkohle durch Auswaschen mit Salzsäure von Eisensalzen befreit werden, da diese den Zuckersäften und den Zuckerkrystallen eine röthliche Farbe ertheilen. Erfahrungen über das Verhalten der Torfkohle beim Proceß des Wiederbelebens, oder vielmehr, ob ein solcher überhaupt möglich ist, liegen nicht vor.

Verbindungen von Thonerde mit stickstoffhaltigen Substanzen, welche als Abfälle in den Fabriken gewonnen werden, z. B. unbrauchbar gewordene wollene Preßsäcke oder Preßtücher, geronnenes zum Klären gebrauchtes Blut, feines Beinschwarz, sowie der Defectionsschlamm, sind Materialien, aus denen man ein Surrogat für die gekörnte Kohle herzustellen versucht hat. Die angeführten Materialien lieferten eine Kohle, welche nach vorläufigen Versuchen nicht nur kräftig entfärbte, sondern sich auch mehrere Male wiederbeleben und gebrauchen ließ. Die Herstellungskosten einer solchen Kohle sind natürlich viel geringer, als der Preis der gekörnten Knochenkohle.

Stenhouse empfiehlt als Ersatzmittel der Knochenkohle zum Entfärben der Zuckersäfte Kohle, welche aus vegetabilischen Stoffen dargestellt wurde und welcher das Entfärbungsvermögen durch Imprägnation mit Thonerde, phosphorsaurem Kalk oder Eisenoxyd ertheilt wurde. Zu dem Zwecke kocht man die vegetabilische Kohle in Pulverform oder im gekörnten Zustande mit einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure, bis alle Luft aus den Poren der Kohle ausge-

trieben und diese ganz mit der Lösung durchdrungen ist. Nach dem Kochen wird die Kohle getrocknet und geglüht.

Um mit Thonerde zu imprägniren, kocht man wie oben, jedoch mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder Chloraluminium, trocknet und glüht, — aber stärker, um die Säure der Thonerde auszutreiben. Eine durch Kochen mit Eisenvitriollösung imprägnirte Kohle darf nicht zu stark geglüht werden, da sonst alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt wird. Zum Entfärben von sauren Flüssigkeiten darf die eisenoxydhaltige Kohle natürlich nicht gebraucht werden.

Ziegler vermischt Thon durch Kneten mit 10 Proc. Theer, von dem die flüchtigen Bestandtheile abdestillirt waren, formt aus der Masse in cylindrischen Hohlformen kleine 4 bis 5 Zoll lange und 1 Zoll dicke Cylinder und glüht dieselben nach dem Trocknen in einem gewöhnlichen Knochenverkohlungsofen. Mit großer Sorgfalt muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur nicht zu hoch steige, da sonst die Kohle zu dicht und zu wenig porös wird.

Nach dem Brennen wird das Surrogat ganz wie gewöhnliche Knochenkohle zerkleinert und kann nach dem Gebrauch ebenfalls wieder belebt werden. Das Surrogat soll eine der Knochenkohle gleiche entfärbende Kraft besitzen.

Ein noch wirksameres Ersatzmittel kann erzeugt werden, wenn man dem Theer 10 bis 20 Proc. Salz, Potasche, Soda ꝛc. beimischt und nach dem Brennen mit Wasser auszieht. Durch solche Behandlung wird die Porosität des Surrogats bedeutend erhöht.

Aus Knochen, die zur Leimfabrikation gedient haben, läßt sich nach Ziegler's Angaben noch eine Kohle von vorzüglicher Wirksamkeit erzielen, wenn man dieselben mit Theer tränkt, trocknet und dann verkohlt.

M. Märcker.

Kobalt.

Atomgewicht 29,4. Symbol Co.

Geschichtliches. Der Name Kobalt ist historischen Berichten zufolge in der bergmännischen und mineralogischen Sprache schon gegen das Ende des 15. Jahrhunderts gebräuchlich gewesen und ist wahrscheinlich von Kobold, Berggeist, entnommen worden. Die Bergleute pflegten nämlich hiermit einen bösen Berggeist zu bezeichnen und ein jedes Erz, welches im Schmelzen kein Metall lieferte und nach Arsen und Schwefel roch, als ein Erzeugniß des bösen Berggeistes anzusehen. Ja ehe man die Anwendung des Kobalts zur Erzeugung der schönen blauen Farbe kannte, wurden die Kobalterze sehr ungern gesehen und man betrachtete ihr Vorhandensein als eine Neckerei des Berggeistes, so daß sie jene darnach benannten. Wallerius sagt in Bezug hierauf: quae spectra vero non alia sunt quam vapor arsenicalis, ab his mineris cobalti, plerumque arsenicalibus dependens. Eine andere mögliche Entstehung des Namens ist aber auch aus dem böhmischen Worte Kow (Erz) oder Kowalty (erzhaltig).

Obgleich nun das Kobalt erst im Jahre 1733 von dem schwedischen Chemiker Brandt als ein eigenthümliches Metall erkannt und 1780 von Bergmann bestätigt wurde, so sollen doch die Kobalterze zum Blaufärben von Glasmassen schon im 15. Jahrhundert verwendet worden sein. Denn schon Basilius Valentinus (der in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte) gebrauchte das Wort Kobalt und auch bei Paracelsus (1493 bis 1541) und Agricola (1494 bis 1555) kommt dasselbe ebenfalls vor, obgleich die Begriffe, welche man damals damit verband, lange Zeit sehr unbestimmt waren. So z. B. rechnet Agricola das als Kobalt bezeichnete Erz zum Galmei und Basilius Valentinus stellt den darunter verstandenen Körper mit Zink und Wismuth zusammen. Mit einem Worte, man scheint zu jener Zeit Mineralien darunter verstanden zu haben, aus denen man trotz ihres metallischen Ansehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete mithin, ähnlich wie Blende, täuschendes Erz. Später dagegen wurde dieser Name denjenigen Erzen beigelegt, welche das Glas blau färben, in denen endlich, wie erwähnt, durch Brandt ein besonderer metallischer Grundstoff entdeckt wurde, den aber Thénard, Proust, Laugier, Berzelius, Winkelblech, Beetz u. A. erst genauer studirt haben.

Fragen wir nun aber weiter, ob auch im Alterthume das Kobalt schon wie jetzt zum Blaufärben des Glases benutzt wurde, so müssen wir eines Theils auf das Gesagte verweisen, anderen Theils gewisse chemische Versuche zu Hülfe nehmen, denn es könnte ja wohl möglich sein, daß man, ohne die Natur der Kobalterze genauer gekannt zu haben, im Alterthume zufällig eine das Glas blau färbende Mischung erfunden habe, wie es z. B. mit der Bereitung des Messings der Fall gewesen ist. Warum sollte nicht auch das azurblaue Glas eben so lange fabricirt worden sein, als die gefärbten Erden und möglicherweise der Proceß in Vergessenheit gerathen sein, bis die neueren Chemiker durch Untersuchungen bestimmte Verbindungen dem Künstler zu Gebote stellten, wodurch stets sichere Resultate erzielt werden. — Hierzu mag indessen bemerkt werden, daß Klaproth in antikem blauen Glase kein Kobalt auffand, und es wäre demnach möglich, daß man auf andere Weise das Glas blau färbte, so z. B. mit Hülfe von Eisen, denn Gmelin hat durch chemische Versuche bewiesen, daß es nicht nur möglich sei, mit Hülfe von Eisen Glas blau zu färben, sondern auch gefunden, daß mehrere Antiquitäten, auf welche ein

so großer Werth gelegt worden ist, nicht die Spur von Kobalt enthalten. Er machte sogar diese Erfahrung bei den im römischen Straßenpflaster gefundenen Ziegelstückchen und bei der blauen Farbe einer ägyptischen Mumie. Er erwähnt ebenfalls mehrere Artikel, an denen durch die Verglasung mit Eisen eine blaue Farbe erzeugt wird, und von der Art sind besonders jene in der Nähe der Schmelzhütten am Harze gefundenen Schlacken, welche eine schöne blaue Farbe besitzen. Es ist daher möglich, daß die Alten in Folge der blauen Schlacken ihrer Schmelzhütten-Versuche anstellten, Glas mit Hülfe von Eisen blau zu färben und in dieser Kunst erlangten sie eine Fertigkeit, welche man jetzt nicht besitzt, weil es nach der Erfindung, die Smaltefarbe aus den Kobalterzen darzustellen, überflüssig war, eine Vervollkommnung herbeizuführen, da diese Farbe ein schöneres Ansehen besitzt und leichter, sowie mit größerer Sicherheit benutzt werden kann.

H. Davy hat hingegen in einem antiken Glase Kobalt nachgewiesen und ebenfalls wurde es auch in einer aus dem Alterthume herstammenden blauen Farbe aufgefunden. An den ägyptischen Idolen und in altrömischen Mosaiken findet man durch Kobalt gefärbten Schmelz. Demnach scheint es in früherer Zeit allerdings bekannt gewesen zu sein, daß gewisse Erze das Glas blau färben, aber ohne Zweifel war diese Kenntniß sehr beschränkt und unsicher, denn die blaue Färbung des Glases durch einen eigenthümlichen Stoff wird nirgends von den Alten erwähnt, und die Mehrzahl der alten blauen Gläser ist wohl durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Mit Bestimmtheit wurde indessen die Wirkung der Kobalterze auf Glas erst in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts durch einen Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge entdeckt, welcher versuchsweise Kobalterze mit Glas zusammenschmolz. Anfangs benutzten nur Töpfer das blaue Glas, dann bereiteten es die Holländer mittelst gerösteter sächsischer Kobalterze durch Mahlen und Schlämmen im Großen zu Malerfarben zu und gründeten im Anfange des 17. Jahrhunderts das erste Blaufarbenwerk zu Johanngeorgenstadt.

Vom metallischen Kobalt macht man zur Zeit noch keine technische Anwendung, dagegen werden seine Oxyde und manche seiner Salze zur Herstellung von Farben benutzt.

Vorkommen des Kobalts. Das Kobalt findet sich im Steinreich in der Bindung mit Arsen, Schwefel oder Sauerstoff meist in Begleitung von Nickel- und Wismuth-, oft auch mit Silber- und Kupfererzen zumeist auf Gängen (im Erzgebirge im Gneiß, Glimmerschiefer, Granit und Thonschiefer; im Schwarzwald bei Wittich und Sulzbach im Gneiß und Granit; in Schlesien zu Kupferberg im Diorit-, Glimmer- und Thonschiefer; zu Dobschau in Ungarn im Gabbro; zu Allemont im krystallinischen Schiefer oder Jurakalkstein; zu Dillenburg im Grauwackenschiefer, Grünstein und Serpentin; im Thüringischen zu Camsdorf, Schweina und Riechelsdorf, sowie zu Biber bei Hanau in der Zechsteinformation), seltener in Nestern (zu Dobschau in Ungarn im Spatheisenstein, im Vinzgau im Dolomit und Grauwackenschiefer); als Imprägnationen (zu Voigtsdorf-Querbach in Schlesien im Glimmerschiefer, zu Skutterud und Snarum in Norwegen im Gneiß-Glimmerschiefer) und in Contactstöcken (Tunaberg in Schweden in von Granit durchsetztem Gneiß und körnigem Kalkstein).

Fast alle Nickelerze enthalten als isomorphe Bestandtheile Kobalt und Eisen (und gehen dann in Eisenkobalt- und Nickelkobaltkies über), nicht umgekehrt die Kobalterze so häufig Nickel. Die meisten Kobalterze liefern: Sachsen 8200, Böhmen 4000, Hessen 2000 und Norwegen 2600 Ctnr. jährlich.

Kobalterze. Die hauptsächlichsten Kobalterze sind:

Speiskobalt (Smaltin), Arsen und Kobalt in verschiedenen Verhältnissen, nach Rammelsberg R_4As_3, RAs, R_3As_4 und R_2As_3. Nach v. Kobell nähert sich die Normalmischung der Formel $CoAs_2$ mit 28,19 Kobalt und 71,81 Arsen. Krystallisirt tesseral, auch gestrickt, staudenförmig, traubig, nierenförmig, derb, eingesprengt mit körniger, dichter und feinstängliger Textur. Spec. Gew. 6,4 bis 7,3, Härte 5,5, spröde, Bruch uneben, zinnweiß bis licht stahlgrau, dunkelgrau oder bunt angelaufen und matt, Strich schwarzgrau. Giebt beim Zerschlagen Arsengeruch, schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter starkem Arsengeruch zur weißen oder grauen spröden magnetischen Kugel, welche mit Flüssen auf Kobalt, oft auch auf Nickel reagirt; in der geschlossenen Glasröhre kein Sublimat (außer R_2As_3), in der offenen Röhre ein solches von arseniger Säure. Zersetzbar durch Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger Säure, in Königswasser vollständig löslich zu einer rothen, grünlichen oder gelblichen Flüssigkeit. Vorkommen: Schneeberg, Annaberg, Saalfeld, Joachimsthal, Riechelsdorf, Bieber, Schladming, Cornwall, Allemont rc.

	Fundort.	Analytiker.	Formel.	Kobalt.	Nickel.	Wismuth.	Eisen.	Kupfer.	Arsen.	Schwefel.
R_4As_3	Schneeberg	Jäckel	$Fe_4As_3 + 2Co_4As_3$	21,21	—	0,04	11,60	1,90	66,02	0,49
	Atacama	Smith	$Fe_4As_3 + 2Cu_4As_3 + 6Co_4As_3$	24,13	1,23	—	4,05	8,41	70,85	0,08
	Riechelsdorf	Rammelsberg	$3Co_4As_3 + 7Ni_4As_3$	10,80	25,87	—	0,80	—	60,42	2,11
RAs	Tunaberg	Varrentrapp	$2FeAs + 9CoAs$	23,44	—	—	4,94	—	69,46	0,90
	Schneeberg (Eisenkobaltkies)	Kobell	$CoAs + 2FeAs$	9,44	—	1,00	18,48	—	71,08	—
	Riechelsdorf	Klauer	$2FeAs + 9NiAs + 12CoAs$	16,37	12,15	—	2,30	0,45	68,73	—
	Schneeberg	Lange	$2FeAs + 2CoAs + 5NiAs$	6,28	14,49	—	5,20	—	73,55	0,27

	Fundort.	Analytiker.	Formel.	Kobalt.	Nickel.	Wismuth.	Eisen.	Kupfer.	Arsen.	Schwefel.
R_3As_4	Thüringen	Rammelsberg	$Fe_3As_4 + 4Co_3As_4$	19,73	—	—	4,27	—	74,47	1,53
	Riechelsdorf	Sartorius	$2Co_3As_4 + 3Ni_3As_4$	9,17	14,06	—	2,24	—	73,53	0,94
	Schneeberg	Bull	$Co_3As_4 + 2Fe_3As_4 + 4Ni_3As_4$	3,79	12,86	—	7,33	—	74,80	0,85
R_2As_3	Skutterud	Scheerer	Co_2As_3	20,01	—	—	1,51	—	77,84	0,69
	„	Wöhler	Co_2As_3	18,5	—	—	1,3	—	79,2	—

Nach Rose enthalten alle krystallisirten Speiskobalte Nickel. Die Varietät Co_2As_3 wird auch wohl Arsenikkobaltkies, Hartkobaltkies oder Tesseralkies genannt.

Kobaltglanz (Kobaltin), $CoS_2 + CoAs$ mit 35,86 Kobalt, 45,00 Arsen und 19,14 Schwefel, krystallisirt tesseral, auch derb, krystallinisch körnig und eingesprengt. Spec. Gew. 6,1 bis 6,35, Härte 5,54, spröde, Bruch kleinmuschlig ins Unebene, silberweiß, röthlich, oft grau angelaufen. Giebt in der einseitig geschlossenen Glasröhre nichts Flüchtiges, in der offenen arsenige und schweflige Säure, auf Kohle Schwefel- und Arsenreaction unter Bildung einer grauen, schwach magnetischen Kugel, welche mit Flüssen auf Kobalt, auch wohl auf Nickel und Eisen reagirt. In Salpetersäure unter Abscheidung von Arsen und Schwefel zu einer rothen Flüssigkeit auflöslich. Unterscheidet sich vom Speiskobalt durch etwas röthliche Farbe, den Blätterdurchgang, den Schwefelgehalt und meist durch die Flächen des Pentagondodekaeders; fast alle ähnliche Mineralien haben ein geringeres specifisches Gewicht. Fundorte: Skutterud in Norwegen, Tunaberg in Schweden, Siegen, Orowicza im Banat.

Fundort.	Analytiker.	Kobalt.	Eisen.	Arsen.	Antimon.	Schwefel.
Skutterud	Strohmeyer	33,10	3,23	43,46	—	20,08
Orowicza	Fatera	32,03	4,56	43,63	—	19,78
Siegen, Philippshoffnung	Schnabel	29,77	6,38	44,75	—	19,10
„ Morgenröthe	Ders.	33,71	1,63	45,31	—	19,35
„ grüner Löwe	Ders.	8,67	25,98	42,53	2,84	19,98
„ Hamberg (Stahlkobalt)	Ders.	8,92	28,03	42,94	—	20,86

Kobaltkies (Kobaltnickelkies) ($NiS . CoS . FeS$) ($Ni_2S_3 . Co_2S_3 . Fe_2S_3$) mit 29 bis 42,6 Nickel und 11 bis 25,6 Kobalt, krystallisirt tesseral, auch derb und eingesprengt. Spec. Gew. 6,3 bis 6,4, Härte 5,5, spröde, Bruch muschlig oder uneben, zinnweiß bis lichtstahlgrau, blaß kupferroth oder gelblich angelaufen; giebt in der einseitig geschlossenen Glasröhre wenig Schwefel, in der offenen schweflige Säure und schmilzt leicht zu einer grauen, auf dem Bruche bronzegelben Kugel. Das abgeröstete Pulver färbt Borax violettblau von Nickel und Kobalt; im Reductionsfeuer mit etwas Gold behandelt, scheidet sich Nickelgold aus und die Perle erscheint rein blau. Beim Behandeln des Goldkornes mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer färbt sich die Perle von Nickel gelb. Fundorte: Riddarhyttan in Schweden, Müsen, Nordamerika (Finksburg in Maryland, La Motte in Missouri).

Fundort.	Analytiker.	Kobalt.	Nickel.	Eisen.	Kupfer.	Schwefel.	Bergart.
Siegen, Grube Jungfer	Schnabel	22,09	33,64	2,29	—	41,98	—
Finksburg	Genth	25,69	29,56	1,96	2,23	39,70	0,45
La Motte	Ders.	21,34	30,53	3,37	Pb 0,39	41,54	1,07
Müsen	Rammelsberg	40,77	14,60	—	0,49	43,04	—

Glaukodot (von γλαυκος, blau und δοτήρ Geber, weil das Mineral zur Bereitung der Smalte gebraucht wird), $(FeS_2 + FeAs) + 2(CoS_2 + Co . As)$ mit 24,77 Kobalt, 11,90 Eisen, 43,20 Arsen und 20,21 Schwefel; auch Kobaltarsenkies genannt und zur Species Arsenkies (I. 644) gehörig. Giebt in der einseitig geschlossenen Glasröhre nichts Flüchtiges, schmilzt auf Kohle in der Reductionsflamme unter Entwicklung von Schwefel- und Arsendämpfen zu einer schwarzen Kugel, welche mit Borax starke Eisenreaction, bei wiederholtem Umschmelzen aber Kobaltreaction giebt und eine Spur Nickel andeutet. Spec. Gew. 5,975 bis 6,003. Fundort: Huasco in Chili.

Erdkobalt (Asbolan von ἀσβόλη, Ruß) und zwar:

Schwarzer Erdkobalt (Kobaltmanganerz, Kobaltschwärze), $(CoO . CuO) 2MnO_2 + 4aq.$; amorph, traubig, nierenförmig, stalaktitisch, als Ueberzug, derb und eingesprengt, Bruch muschlig bis eben, sehr mild; Härte 1 bis 1,5, spec. Gew. 2,1 bis 2,2, bläulich schwarz, Strich gleichfarbig, abfärbend, schimmernd bis matt, im Striche etwas glänzend; giebt im Kolben Wasser, auf Kohle, ohne zu schmelzen, schwachen Arsengeruch; mit Borax im Oxydationsfeuer dunkelviolett, im Reductionsfeuer blau; in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer grünlich blauen, nach dem Verdünnen mit Wasser rothen Flüssigkeit auflöslich. Fundorte: Camsdorf bei Saalfeld, Glücksbrunn, Riechelsdorf. Das Mineral von Camsdorf enthielt nach Rammelsberg:

Kobaltoxydul	19,45
Kupferoxyd	4,35
Manganoxydul	40,05
Eisenoxyd	4,56
Baryt	0,50
Kali	0,37
Sauerstoff	9,47
Wasser	21,24

Innige Gemenge von Kobaltschwärze mit Quarz, **Hornkobalt** genannt, und im Siegenschen vorkommend, färben sich durch starkes Glühen blau.

Der **gelbe** und **braune Erdkobalt** (**Kobaltocher, Lederkobalt**) ist nach **Rammelsberg** ein Gemenge wasserhaltiger arsensaurer Salze von Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kalkerde.

Kobaltblüthe (**rother Erdkobalt, Erythrin**, von ἐρυθρός roth), $3\,CoO\,.\,AsO_5 + 8\,aq.$ mit 37,85 Kobaltoxydul, 38,25 Arsensäure und 23,90 Wasser, ein Zersetzungsproduct kobalthaltiger Kiese, namentlich des Speiskobalts; monoklinisch, meist nadel- und sandförmig, büschel- und bündelartig, auch sternförmig gruppirt; auch nierenförmige, erdige und schlackige Abarten; sehr vollkommen spaltbar; spec. Gew. 2,95, Härte 1,5 bis 2, demantglänzend, auch matt und erdig, carmoisin- bis pfirsichblüthroth, zuweilen schmutzig grün, Strich blaßroth, durchscheinend bis fast durchsichtig; läßt sich schneiden, wird unter Wasserabgabe im Kolben erhitzt blau oder bei einem Eisengehalt grün und braun, schmilzt auf Kohle in der Reductionsflamme unter Arsendämpfen zu einer grauen Kugel; mit Borax blau; in Säuren mit rother Farbe auflöslich, nur in concentrirter Salzsäure mit blauer und erst beim Verdünnen sich röthender Farbe; Kalilauge färbt sich blau, das Pulver aber unter theilweiser Zersetzung schwärzlich. Fundorte: Schneeberg, Annaberg, Saalfeld, Riechelsdorf, Allemont.

Fundort.	Analytiker.	Kobaltoxydul.	Nickeloxydul.	Eisenoxydul.	Kalk.	Arsensäure.	Schwefelsäure.	Wasser.
Riechelsdorf	Buchholz	39,0	—	—	—	37,0	—	22,0
Schneeberg	Kersten	36,52	—	1,01	—	38,43	—	24,10
Joachimsthal	Lindaker	23,75	11,26	3,51	0,42	36,42	0,86	23,52
Allemont	Laugier	20,5	9,2	5,5	—	40,0	—	24,5

Kobaltbeschlag, ein Gemenge von Kobaltblüthe und arseniger Säure, erdig, kleinkuglig und nierenförmig, pfirsichblüth- bis rosenroth; die arsenige Säure kann durch Erhitzen verflüchtigt und mit Wasser ausgezogen werden.

Fundort.	Analytiker.	Kobaltoxydul.	Eisenoxydul.	Arsensäure.	Arsenige Säure.	Wasser.
Schneeberg	Kersten	16,6	2,1	19,1	51,0	11,9
Annaberg	Ders.	18,30	—	20,0	48,10	12,13

Kobaltvitriol (**Bieberit** nach dem Fundort Bieber im Hanau'schen), $CoO\,.\,SO_3 + 7\,aq.$ mit 25,53 Kobaltoxydul, 28,37 Schwefelsäure und 46,10 Wasser, wahrscheinlich durch Zersetzen von schwefelhaltigem Speiskobalt entstanden; monoklinisch, gewöhnlich nur stalaktitisch und flockige Efflorescenz; blaß rosenroth, Strich röthlich weiß, Bruch eben, seiden- bis glasglänzend; giebt beim Erhitzen im Kolben Wasser, auf Kohle schweflige Säure; in Wasser mit rother Farbe und zusammenziehendem Geschmack löslich. Fundorte: Bieber, Siegen.

Fundort.	Analytiker.	Kobaltoxydul.	Kupferoxyd.	Kalk.	Magnesia.	Schwefelsäure.	Chlor.	Wasser.
Bieber	Kopp	38,71	—	—	—	19,74	—	41,55
Siegen	Schnabel	23,30	0,30	0,43	0,88	28,81	0,04	45,22

Neuerdings hat man auch in manchen **Braunsteinen** Kobalt und Nickel gefunden und ein geringer, in Erzen kaum nachzuweisender Gehalt reichert sich in davon fallenden Zwischenproducten (**Lechen, Speisen, Schwarzkupfern**) zuweilen in solcher Menge an, daß sich eine Gewinnung desselben lohnt.

Die Kobalterze werden einer ähnlichen **mechanischen Aufbereitung** unterworfen, wie die Bleierze (Bd. I. S. 859) und kommen dann entweder sofort oder nachdem sie zur möglichst vollständigen Entfernung von Schwefel und Arsen für sich und mit Kohlenklein vorher geröstet, unter dem Namen **Zaffer, Saflor, Kobaltsaflor** (wahrscheinlich von Saphir entstanden) als graue Masse in den Handel. Diese Producte, welche von den Fayence-, Porzellan- und Glasfabrikanten &c. zum Färben und Anmalen ihrer Producte verwendet werden und aus denen man bei größerer Reinheit Kobalt und seine Verbindungen darstellt, enthalten im Wesentlichen Kobaltoxydul (CoO) und Oxyd (Co_2O_3), arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Manganoxyd, Gangarten und Spuren von Schwefelsäure; zuweilen sind sie durch Sand verfälscht oder auch absichtlich damit versetzt, um gleich mit Potasche Smalte zu geben.

In Schweden werden derartige Producte durch Fällen von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali erhalten oder nach **Kleinschmidt's** Verfahren durch oxydirendes Schmelzen von Kobaltnickelspeise mit Quarz. Der Reinheit nach unterscheidet man ordinäre (OS), mittlere (MS) und feine Zaffer (FS u. FFS).

Auf Blaufarbenwerken unterscheidet man gewöhnlich Kobalterze (Speis- und Glanzkobalt) und Erdkobalte, letztere wieder in rothe, schwarze, braune und gelbe, sämmtlich hinsichtlich ihrer tingirenden Kraft von verschiedenem Werthe. Letzterer variirt nicht allein nach dem Procentgehalt an Kobalt, sondern auch nach der Qualität der fremden Beimengungen.

Probiren der Kobalterze. Die docimastischen Proben bezwecken entweder die Bestimmung des **Kobaltgehalts** auf trocknem oder nassem Wege im metallischen oder oxydischen Zustande oder die Ermittlung der blau tingirenden Kraft (Dicke) und der Schön-

heit der Farbe (Smalte), welche beim Zusammenschmelzen kobaltoxydulhaltiger Erze und Producte mit verschiedenen Mengen kieselsauren Kalis entsteht (Smalteproben, Proben auf Blaufarbenglas). Von letzteren soll bei der Smalte weiter die Rede sein.

A. Bestimmung des Kobaltgehalts auf trocknem Wege, nach Plattner's Verfahren. Dieses Verfahren gestattet bei hinreichender Uebung des Probirers in kürzerer Zeit die Erlangung fast eben so genauer Resultate, als durch eine Analyse und läßt die gleichzeitige Bestimmung eines Nickel-, Kobalt-, Blei-, Wismuth- und eines geringen Kupfergehalts zu. Da Nickel und Kobalt sehr häufig zusammen vorkommen, so soll das Probirverfahren hier vollständig mitgetheilt und demnächst beim Nickel darauf Bezug genommen werden. Außer den durch einen gleichzeitigen Blei-, Wismuth- und Kupfergehalt bedingten Modificationen ist noch von Einfluß, ob Nickel und Kobalt an Arsen oder Schwefel gebunden sind, oder ob sie in Legirungen vorkommen. Das Verfahren besteht für blei-, wismuth- und kupferfreie Substanzen im Wesentlichen darin, daß man, je nachdem Schwefelmetalle vorhanden sind oder nicht, die abgeröstete oder rohe Substanz mit metallischem Arsen erhitzt (Arseniciren) und die geglühte Masse mit Zuschlägen einem reducirenden und solvirenden Smelzen unterwirft, wobei die Arsenmetalle des Nickels, Kobalts und Eisens zu einem Korne schmelzen, die erdigen Substanzen aber nebst fremden Oxyden sich verschlacken. Enthält das Probirgut hinreichend Arsen, so bedarf es keines Arsenicirens. Wird nun das Korn einem oxydirenden Schmelzen mit Borax auf einem Scherben im Muffelofen bei passender Temperatur ausgesetzt, so verschlackt sich zunächst Arseneisen und es bleiben Arsenkobalt und Arsennickel mit einem variablen Arsengehalt zurück. Durch Erhitzen des Kornes in Kohlenpulver (Desarseniciren) wird der Ueberschuß von Arsen weggeraucht und es bleibt eine constante Verbindung von Co_4As und Ni_4As zurück. Nachdem dieselbe gewogen, entfernt man durch ein abermaliges oxydirendes Schmelzen mit Borax das Co_4As, und Ni_4As bleibt zurück. Das Gewicht des letzteren vom Gewicht des Co_4As und Ni_4As enthaltenden Kornes abgezogen, ergiebt den Gehalt an Co_4As, aus welchem sich, sowie aus dem Ni_4As der Metallgehalt berechnen läßt.

Es enthält nämlich

Ni_4As = 60,7 Proc. Nickel,
Co_4As = 61,5 „ Kobalt.

Enthält die Substanz Blei und Wismuth, so scheidet man dieselben beim reducirenden und solvirenden Schmelzen auf Arsenmetalle durch einen Eisenzusatz ab. Ein Kupfergehalt bleibt beim Ni_4As als Cu_6As mit 71,7 Proc. Kupfer zurück und macht die Nickelbestimmung umständlicher, indem sich zwar beim Behandeln des aus Ni_4As und Cu_6As bestehenden Kornes mit Borax zuerst Ni_4As verschlackt, aber dann Cu_6As nicht als constante Verbindung, sondern mit einem geringeren Arsengehalt zurückbleibt. Man fügt deshalb beim oxydirenden Schmelzen des $Ni_4As + Cu_6As$ mit Borax oder kräftiger lösendem Phosphorsalz ein genau gewogenes Goldkorn hinzu und setzt den Oxydationsproceß so lange fort, bis sich alles Ni_4As verschlackt hat und eine blanke Legirung von Cu und Au zurückbleibt. Das Mehrgewicht des Goldkornes ergiebt den Kupfergehalt, welchen man auf Cu_6As berechnet, dieses von dem vorher gewogenen $Ni_4As + Cu_6As$ zusammen abzieht, wo dann das Gewicht des Ni_4As erfolgt.

Man erhält bei dieser Kupferbestimmung jedoch nur einigermaßen zuverlässige Resultate, wenn dessen Menge bedeutend geringer, als die des Nickels ist. Bei mehr Kupfer muß dasselbe zuvor auf nassem Wege abgeschieden werden. Ein Silbergehalt bleibt entweder im Ni_4As oder AuCu zurück und muß durch eine Ansiedeprobe etc. bestimmt werden. Zink und Antimon verflüchtigen sich beim reducirend-solvirenden Schmelzen, beim Desarseniciren und beim Verschlacken mit Borax großentheils; bei einem größeren Antimongehalt muß das Probirgut mit Kohle sorgfältig abgeröstet oder mit Salpetersäure behandelt werden, wobei Antimonoxyd zurückbleibt. Dieses wird abfiltrirt, aus der Lösung Nickel, Kobalt und Eisen durch Aetzkali ausgefällt und der etwas ausgewaschene getrocknete Niederschlag arsenicirt.

Für kupferfreie Substanzen werden die einzelnen Operationen wie folgt ausgeführt:

1) Einwägen. Wegen Strengflüssigkeit der Arsenmetalle wägt man nur so viel Probirgut ab, daß die aus Co_4As und Ni_4As bestehenden Könige 10 bis 15 Probirpfund*) wiegen, und demgemäß von armen Substanzen etwa 100 Pfd., von mittelreichen 30 bis 50 Pfd., von reichen 20 Pfd. und von Legirungen 10 bis 12 Pfd. Für kobaltreichere, strengflüssige Geschicke erstrebt man das Mindestgewicht der Arsenmetalle von höchstens 10 Pfd.

2) Rösten. Substanzen, welche Schwefelmetalle oder durch Kohle zersetzbare schwefelsaure Salze enthalten, werden nach dem in Artikel Blei (Bd. I. S. 871) angegebenen Verfahren wiederholt mit Kohle geröstet, weil bei einem Rückhalt an Schwefel die Körner sonst demnächst beim Behandeln mit Borax sprühen. Finden sich im Probirgut schwefelsaure Salze, welche durch Kohle beim Rösten nicht völlig zerlegt werden (Gips, Schwerspath, schwefelsaure Alkalien), so schmilzt man 1 Ctnr. Probirgut mit 2 bis 3 Ctnr. Borax, 1 bis 2 Ctnr. Glas und 10 Pfd. Colophonium, mit Kochsalzdecke und einem Stückchen Kohle darüber in einer bedeckten Bleitute (Bd. I. S. 863) etwa $^3/_4$ bis 1 Stunde im Muffelofen (Bd. I. S. 866) oder Windofen (Bd. I. S. 864) auf einen Rohstein, welcher dann wie ein schwefelhaltiges Erz geröstet wird. Zur Verhütung einer Nickelverschlackung fügt man, wenn das Nickel nicht an Schwefel oder Arsen gebunden war, 10 bis 30 Pfd. metallisches Arsen zur Probe. Schwefelfreie Substanzen bedürfen eines Röstens überall nicht.

3) Arseniciren. Das Röstgut kann die Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon, Zink, Wismuth und Blei, sowie basisch arsensaure Metalloxyde, namentlich $9\,NiO\,.\,AsO_5$ und $9\,CoO\,.\,AsO_5$ und Erden ent-

*) Ein Probircentner = 100 Pfd. = 3,75 Grm.

halten. Wird nun dasselbe mit einer gleichen oder der $1\frac{1}{2}$-fachen Menge der ursprünglich eingewogenen Probesubstanz Arsen innig zusammengerieben und in einer bedeckten Blei- oder Kupfertute so lange (10 bis 15 Minuten) in der gelbroth glühenden Muffel erhitzt, bis bei abgenommenem Deckel Arsenflamme und Arsendämpfe verschwunden sind, so hat das Arsen obige Metalloxyde, wenigstens Nickel- und Kobaltoxyd, theilweise auch Eisen-, Blei- und Wismuthoxyd zu nur gefritteten oder geschmolzenen Arsenmetallen reducirt, was der Zweck der Operation ist. Mangel an Arsen oder ein größerer Kobaltgehalt veranlassen nur ein Fritten. Substanzen, welche mehr Arsen enthalten, als zur Bildung von Co_4As und Ni_4As nöthig (Speiskobalt, Roth- und Weißnickelkies, Nickelblüthe ꝛc.), bedürfen keines Arsenicirens, wohl aber arsenärmere (geröstete Nickel- und Kobalterze, manche Speisen). Legirungen (Argentan, nickel- und kobalthaltiges Schwarzkupfer ꝛc.) müssen ausgeplattet und mehrmals arsenicirt werden, desgleichen kobaltreichere (z. B. Gemenge von auf nassem Wege gefälltem Nickel- und Kobaltoxyd).

4) Reducirendes und solvirendes Schmelzen. Man fügt zur arsenicirten blei- und wismuthfreien Masse in der Tute, wenn letztere fehlerfrei geblieben ist, 2 bis $2\frac{1}{2}$ Ctnr. Potasche und Mehl (Bd. I. S. 863), darauf 1 Probirlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glaspulver, giebt eine Kochsalzdecke von etwa 3 Ctnr., darauf ein Stückchen Kohle zur Abhaltung der Luft und schmilzt bei geschlossener Muffelmündung und vor die Tute gelegten Holzkohlen etwa ½ bis ¾ Stunden bei Gelbrothglühhitze, um die Arsenmetalle zu einem gutgeflossenen Korn zu vereinigen und die erdigen Bestandtheile und fremden Metalloxyde zu verschlacken. War die Substanz kobaltreich und in Folge dessen strengflüssig, so giebt man in die Tute noch 10 bis 15 Proc. Eisenfeile; auch eisenfreie oder eisenarme Geschicke erfordern einen solchen Zusatz von 1 bis 4 Pfd., um demnächst eine Verschlackung von Kobalt zu vermeiden.

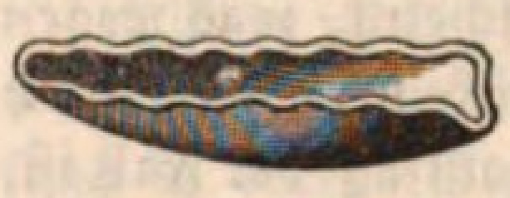
Sind Blei und Wismuth oder eins von beiden zugegen, so setzt man je nach deren Menge einen Eisendraht von meist 10 bis 15 Pfd., seltener und nur bei bleireicheren Substanzen bis 25 Pfd. Gewicht hinzu, wo sich dann das vom Eisen ausgeschiedene Blei und Wismuth am Speisekorn abscheidet. Hat man nur Blei, so wägt man Speise und Blei zusammen, schneidet letzteres ab, wägt wieder und findet den Bleigehalt aus der Differenz. Bei alleiniger Anwesenheit von Wismuth fügt man zur Beschickung 10 bis 12 Pfd. Kornblei, schneidet dann ebenfalls das noch geschmeidige Bleiwismuthkorn ab, bestimmt aus der Differenz dessen Gewicht und rechnet zur Ermittlung des Wismuthgehalts das Kornblei zurück, indem man annimmt, daß etwa 4 Proc. davon im Speisekönig bleiben. Kommen Blei und Wismuth zusammen im Erz vor, so muß der beide Metalle enthaltende geschmeidige König auf nassem Wege durch Schwefelsäure geschieden werden (Bd. I. S. 872).

5) Verschlacken des Arseneisens. Man legt in die heiße Muffel rings an deren Wänden herum große Stücke Holzkohlen, setzt in den mitten frei bleibenden Raum einige Gaarscherben, welche entweder von 2 Zoll Durchmesser in Formen geschlagen sind (Fig. 1031) oder welche man durch Zerklopfen des oberen Theiles einer Bleitute (Bd. I. S. 863, Fig. 190) mittelst eines scharfen Hammers in vier $3\frac{1}{4}$ Zoll lange Längstheile erhält (Fig. 1032), und läßt bei geschlossener Mündung ihren Inhalt nahezu weißglühend werden.

Fig. 1031.



Fig. 1032.



Sodann zieht man einen Gaarscherben bis in die Mitte, thut in einem Tütchen (Skarnitzel) oder mittelst eines gestielten Löffels 30 bis 40 Pfd. Boraxglas, läßt dasselbe bei geschlossener Muffel flüssig werden, setzt dann mittelst einer vorn gekrümmten Backenkluft (Bd. I. S. 868, Fig. 194) das Speisekorn auf, läßt bei geschlossener Mündung möglichst rasch einschmelzen und öffnet dann die Muffel theilweise behuf Luftzutritts. Das Korn geräth in treibende Bewegung, überzieht sich mit einer dunkeln Haut oder mit Schuppen von basisch arsensaurem Eisenoxydul, welche vom Borax aufgelöst wird, und wird endlich, wenn alles Eisen verschlackt ist, völlig blank. Dabei ist die Schlacke grün oder schwarz, bei starker Uebersättigung zeigen sich dann wohl kupferrothe Schüppchen von basisch arsensaurem Eisenoxyd. Die Operation ist beendigt, sobald das Korn blank wird und die Schlacke anfängt von Kobalt etwas bläulich zu werden. Man nimmt dann den Scherben mit der Backenzange heraus, hält ihn erst auf Wasser, bis das Korn erstarrt ist, und zieht ihn dann mehrere Male durchs Wasser. Bei größerem Eisengehalt muß man das Korn mehrere Male mit Borax behandeln, sobald dieser gesättigt ist, was man bei richtig geleiteter Temperatur an dem Aufhören der treibenden Bewegung bemerkt. Ist die Temperatur zu niedrig, so verschlackt sich neben Eisen leicht Kobalt, ist sie zu hoch, so kann das Korn blank werden, ohne daß alles Eisen weg ist. War die Substanz eisenarm, so kann sich leicht eine größere Menge Kobalt verschlacken; es mußte in solchem Falle beim reducirend-solvirenden Schmelzen Eisenfeile hinzugefügt werden (S. 913).

6) Desarseniciren. Das Korn enthält jetzt noch die Arsenmetalle des Kobalts und Nickels mit einem Ueberschuß von Arsen, zu dessen Vertreibung man das Korn in einem kleinen bedeckten Bleischerben (Bd. I. S. 864, Fig. 191 *b*) zwischen Kohlenstaub in der gelbrothglühenden Muffel ¼ bis ½ Stunde erhitzt, nach dem Erkalten wägt und wieder glüht, bis übereinstimmendes Gewicht erhalten wird. Man hat dann die constanten Verbindungen von Co_4As und Ni_4As.

7) Verschlacken von Viertelarsenkobalt. Zur Verschlackung des Kobalts als basisch arsensaures Kobaltoxydul durch Borax verfährt man ganz so, wie beim Verschlacken des Eisens, nur hält man die Temperatur höher und das Korn muß in dieser Periode blank bleiben, während die Schlacke rein blau wird. Zeigen sich auf dem Korne grüne Schüppchen von basisch arsensaurem Nickeloxydul und erhält die blaue Farbe der Schlacke einen Stich ins Violette vom Braun des Nickels, so ist alles Kobalt verschlackt und man wägt das aus Ni_4As bestehende Korn. Aus der Differenz

findet man den Gehalt an Co_4As und aus beiden Arsenmetallen läßt sich dann der Metallgehalt berechnen (S. 911).

Bei kupferhaltigen Substanzen besteht, wie oben bereits bemerkt, das zurückbleibende Korn aus Ni_4As und Cu_6As. Man setzt dasselbe mit der 6- bis 8-fachen Menge genau gewogenen Goldes in einem Skarnitzel auf den mit geschmolzenem Phosphorsalz versehenen Gaarscherben und läßt sich basisch arsensaures Nickeloxydul mit gelber Farbe verschlacken, während das Korn schuppt und mehr oder weniger trübe ist. Sobald der glattwerdende König blank erscheint, was wegen der schwierigeren Oxydirbarkeit des Nickels oft erst nach mehrmals wiederholtem Phosphorsalzaufsatz der Fall ist, eine meergrüne Farbe zeigt und nicht mehr raucht, so ist das Nickel verschlackt und es bleibt eine Legirung von Gold und Kupfer zurück. Sie wird ausgewogen, der Goldgehalt abgezogen, das dann erhaltene Kupfer auf Cu_6As berechnet, dieses vom Gesammtgewicht von Ni_4As und Cu_6As abgezogen und so der Gehalt an Ni_4As gefunden. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate werden um so unsicherer, je mehr sich der Kupfergehalt dem Nickelgehalt nähert. Ist ersterer größer, als letzterer, so läßt sich, weil sich dann neben Nickel auch Kupfer verschlackt, obiges Verfahren überall nicht mehr anwenden; es muß dann zuvor das Kupfer auf nassem Wege, z. B. durch Eisen, ausgefällt werden.

B. Bestimmung des Kobaltgehalts auf nassem Wege. Dieselbe kann auf gewichtsanalytischem Wege (davon später) oder volumetrisch geschehen.

Das volumetrische Verfahren von Winkler*) besteht darin, das Probirgut mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalis, weniger gut mit Schwefelsäure zu lösen, mittelst Schwefelwasserstoffgases aus saurer Lösung Kupfer, Blei, Wismuth, Arsen und Antimon zu fällen, das Filtrat von den Schwefelungen zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs zu erhitzen, das Eisenoxydul durch chlorsaures Kali höher zu oxydiren, das freie Chlor wegzukochen, Thonerde und Eisenoxyd durch essigsaures Natron zu fällen, zu filtriren, das Filtrat auf ein gewisses Volum zu verdünnen, einen abgemessenen Theil davon zur Entfernung der Schwefelsäure mit Chlorbarium zu versetzen und, ohne etwa gefällten schwefelsauren Baryt abzufiltriren, nasses Quecksilberoxyd in nicht zu großem Ueberschusse hinzuzufügen, welches durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Aetzkali, Auswaschen des Niederschlages und Aufbewahren als nasser Schlamm erhalten wird. Fügt man nun zur völlig erkalteten Flüssigkeit unter stetem Umrühren bis zum Entstehen einer bleibend zwiebelroth gefärbten Lösung titrirte Chamäleonlösung, so geht das Kobaltoxydul in Oxyd über und dieses wird vom Quecksilberoxyd niedergeschlagen [$6\,CoCl + 5\,HgO + KO\,.\,Mn_2O_7 + 11\,HO = 3(Co_2O_3\,.\,3\,HO) + 2\,(MnO_2\,.\,HO) + 5\,HgO + KCl$]. Zinkoxyd, Eisen- und Nickeloxydul schaden nicht, Eisenoxyd wird gleich durch Quecksilberoxyd niedergeschlagen und nur Manganoxydul ist hinderlich, welches ebenfalls vom Chamäleon höher oxydirt und dann vom Quecksilberoxyd präcipitirt wird. Schwefelsäure verlangsamt die Reaction; schon geringe Mengen von Phosphorsäure, Arsensäure und Sauerstoffsäuren des Chlors und Stickstoffs verhindern sie vollständig. Das Chamäleon, welches durch Umkrystallisiren von kohlensaurem Kali völlig befreit sein muß (weil dasselbe neben Kobaltoxyd auch Kobalt- und Nickeloxydul niederschlagen würde), wird mittelst reinen Kobalts (S. 917) so titrirt, daß, wenn 5 bis 6 Grm. davon in 1 Liter Wasser gelöst, 1 C.-C. 6 bis 7 Milligr. Kobalt fällt.

Man erhält auch noch für die Praxis brauchbare Resultate bei Anwesenheit eines großen Nickelüberschusses, nur wird die Endreaction etwas unsicherer, indem die grüne Farbe des Nickels erst durch die Röthe des Chamäleons compensirt werden muß. Diese Unsicherheit läßt sich aber dadurch beseitigen, daß man die Normalkobaltlösung, welche zur Titerstellung des Chamäleons dient, mit so viel Nickelchlorür versetzt, daß sie eine gleiche Farbennüance wie die Probelösung erhält.

Metallisches Kobalt*). — Eigenschaften. Das metallische Kobalt, wegen seiner schwierigen Darstellung in der Technik bis jetzt nicht angewendet, obgleich es sich wegen seiner Luftbeständigkeit und großen Dehnbarkeit dafür empfehlen dürfte, ist in reinem Zustande bei röthlich weißer Farbe schmiedbar, sehr dehnbar, wird vom Magneten, aber schwächer als Eisen und Nickel angezogen, wird selbst zum Magneten und schmilzt nur in hohen Temperaturen (ebenso oder etwas schwerer als Roheisen), das festeste aller Metalle. Je nach seiner Darstellungsweise verhält es sich an der Luft und zu Säuren verschieden. Das aus Kobaltoxyd mittelst Wasserstoffs reducirte Metall, pulverig und dunkelgrau, oxydirt sich rasch in feuchter Luft und wird leicht von den meisten Säuren gelöst. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure lösen unter Wasserstoffentwickelung langsamer als Salpetersäure. Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure. Geschah die Reduction mittelst Wasserstoffs bei niedriger Temperatur, so wird das Metall, ähnlich wie auf gleiche Weise erhaltenes Eisen, pyrophorisch; auch kann es, wie dieses, in passiven Zustand versetzt werden. Spec. Gew. 8,957. Darüber geleitetes Ammoniak wird in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt, Chlorgas verwandelt feinzertheiltes Kobalt in der Hitze unter Lichtentwicklung in blaue Schuppen von krystallinischem Kobaltchlorid, Wasserdampf unter Wasserstoffentwickelung in Kobaltoxydul. Wird Kobalt mit wäßriger Lösung der schwefligen Säure im geschlossenen Glasrohr auf 200° C. erhitzt, so entsteht amorphes Schwefelkobalt. Wasserstoffsuperoxyd wird von Kobalt lebhafter zersetzt, als von Nickel; ersteres überzieht sich mit einem braunen Oxyd, welches den Jodkaliumstärkekleister zersetzt und deshalb sauerstoffreicher ist als das Oxydul. Der aus Kobaltoxyd bei hoher Temperatur im Kohlentiegel erhaltene stahlgraue Metallkönig, mit Stich ins Röthliche, ist kohlenstoffhaltig, sehr hart, hat 8,51 bis

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 3, S. 265, 420; Bd. 4, S. 61.

*) de Witt, Ueber das Kobalt und seine Darstellung in reinem Zustande. Göttingen 1857.

8,70 spec. Gew., verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft nicht und wird von den meisten verdünnten Säuren nur langsam angegriffen. Die Mitte zwischen beiden Kobaltmetallen hält das mittelst Wasserstoffs aus Chlorkobalt in kleinen, stark metallisch glänzenden Blättchen reducirte. Beim Auflösen des Metalls in Säuren, selbst in Salpetersäure und Königswasser erhält man Kobaltoxydulsalze.

Feinpulveriges metallisches Kobalt (dargestellt durch Glühen von Kobaltoxydul mit 10 bis 12 Proc. Stärkemehl bei einer Kohlendecke oder durch schwaches Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul oder durch Reduction von Kobaltoxydul mittelst Wasserstoffs), sowie die Oxyde des Kobalts und fast alle Kobaltverbindungen geben beim Kochen mit Aetzkali eine blaue Lösung (s. Kobaltsäure).

Darstellung. a) Man erhält das metallische Kobalt durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul bei Luftabschluß als schwammige oder pulverige Masse, durch Erhitzen von Oxyd oder Chlorür in Wasserstoffgas (Bd. I. S. 636, Fig. 138, 139) von den oben angegebenen Eigenschaften, ferner durch Erhitzen des Oxyds mit Salmiak. Kobaltoxydul wird durch darüber geleitetes Ammoniakgas in starker Hitze erst zu gelbbraunem Oxydul, dann allmälig zu schwarzem feinzertheilten metallischen Kobalt reducirt. Es entstehen an der Luft verglimmende Producte, wenn man bei gelinder Hitze dem Oxyde nur 14 bis 16 Proc. Sauerstoff entzieht. Kobaltchlorür giebt in Ammoniakgas erhitzt ebenfalls metallisches Kobalt.

b) Winkler stellt nach Claudet's Verfahren ein sehr reines, zum Titriren (S. 916) bei seiner Probe verwendbares Metall dadurch her, daß öfters umkrystallisirtes nickelfreies Purpureokobaltchlorid ($5H_3N . Co_2Cl_3$) bis zu $1/3$ in einen Porzellantiegel gethan, dieser in einen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel gestellt und ein rascher Strom Wasserstoffgas (Bd. I. S. 636, Fig. 139) zugeführt wird. Man glüht den Tiegel anfangs gelinde, nach Verdampfung des meisten Chlorammoniums stärker und erhitzt zuletzt so lange bis zum heftigsten Glühen, als noch salzsaures Gas entweicht, an einer bläulichrothen Wasserstoffflamme erkennbar. Nachdem der Tiegel noch unter fortwährendem Zuleiten von Wasserstoff erkaltet, löst man das an den Tiegelwänden als glänzendes dünnes Blech anhaftende Kobalt ab.

Das Purpureokobaltchlorid wird auf die Weise erhalten, daß man geröstetes Kobalterz in Salzsäure löst, in die Lösung Schwefelwasserstoff leitet, filtrirt, stark abdampft, Salmiak und Aetzammoniak hinzufügt und die dunkle Flüssigkeit so lange an der Luft stehen läßt, bis sie schön purpurroth geworden und bei Zusatz von concentrirter Salzsäure sich von wasserfreiem Kobaltchlorür nicht blau färbt. Uebersättigt man jetzt mit concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das meiste Kobalt als ein carminrothes krystallinisches Pulver aus, welches zu obigem Zwecke weiter verwendet wird. Gießt man die Nickel, Eisen und Mangan enthaltende Lösung vom Salze ab und engt sie ein, so läßt sich fast alles Kobalt ausscheiden.

c) Um einen geschmolzenen Kobaltkönig zu erhalten, wird Kobaltoxyd (z. B. 5 bis 6 Grm.) mit $1/5$ seines Gewichts Glaspulver in einen Kohlentiegel (Bd. II. S. 134, Fig. 410) gethan, dieser mit einem Kohlen- und lutirten Thondeckel versehen und im Seffström'schen Ofen (Bd. II. S. 135, Fig. 413) vom Beginn der Weißgluth an etwa $1/2$ Stunde erhitzt. Man muß den Tiegel völlig erkalten lassen, bevor man den gutgeschmolzenen Regulus herausnimmt, weil derselbe sonst anläuft. Derselbe zeigt Magnetismus und starken Glanz, wenn man ihn anfeilt und auf einem Schleifstein und Riemen streicht.

Thompson erhitzte 2 Th. reines Kobaltoxyd und 1 Th. reinen Weinstein im Kohlentiegel sechs Stunden lang in einem Stahlschmelzofen und erhielt einen Regulus mit 4 Proc. Kohlenstoff, außerordentlich hart und spröde, von wismuthähnlicher Farbe, und 8,43 spec. Gew. Wurde derselbe nochmals mit 2 Th. Kobaltoxyd und 1 Th. Borax in einem mit reiner Thonerde ausgefütterten Tiegel acht Stunden lang im Stahlofen geschmolzen, so erfolgte ein kohlenstofffreier, auf 470 Th. 1 Th. Thonerde und Borsäure abscheidender Regulus von silberglänzender Farbe mit schwachem Stich ins Gelbliche, 8,754 spec. Gew., weicher als Stahl, sehr dehnbar, an der Luft beständig und eben so stark magnetisch wie Eisen.

Fleitmann in Iserlohn stellt nach einem nicht näher bekannten Verfahren metallisches Kobalt in größeren Mengen von den oben angegebenen Eigenschaften dar.

d) Becquerel*) stellt metallisches Kobalt auf elektrolytischem Wege dadurch in blendend weißen zusammenhängenden Schichten dar, daß er auf durch Ammoniak oder Aetzkali neutralisirtes Kobaltchlorür den elektrischen Strom wirken läßt. Sobald die Lösung sauer wird, erhält der Niederschlag eine schwarze Farbe, weshalb dann von Neuem mit Ammoniak gesättigt werden muß. Das harte und brüchige Metall wird nach dem vorsichtigen Erhitzen in Wasserstoff hämmerbar, zeigt sich magnetisch und besitzt Polarität. Anwesendes Blei und Mangan werden als Superoxyde an der positiven Elektrode niedergeschlagen, Eisen bleibt zum größten Theil in der Mutterlauge, dagegen wird Nickel gleichfalls präcipitirt.

Kobaltoxyde. Die wichtigsten Oxydationsstufen des Kobalts sind das Oxydul CoO und Oxyd Co_2O_3, von einigen Chemikern auch wohl Oxyd und Sesquioxyd genannt. Beide vereinigen sich zu Oxydoloxyd $CoO . Co_2O_3$. Außerdem kommen noch ein sauerstoffreicheres Oxyduloxyd $4CoO . Co_2O_3$ und eine Verbindung von Co_3O_5, wohl Kobaltsäure genannt, vor.

Kobaltoxydul, CoO mit 79 Kobalt und 21 Sauerstoff. Dasselbe entsteht als olivengrünes Pulver, wenn man aus der Auflösung eines Kobaltsalzes durch Aetzkali bei Ausschluß der Luft Oxydulhydrat fällt und dieses oder auch kohlensaures Kobaltoxydul unter Ausschluß der Luft erhitzt. Bei Luftzutritt entsteht ein oxyd-

*) Dingler's Journ. 165, 373; Polyt. Centralbl. 1862, S. 1527.

haltiges mißfarbiges braunes Product, welches sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung löst, was das reine Oxydul nicht thut. Beim schwachen Glühen in Luft oder Sauerstoff geht dasselbe (sowie auch Oxydulhydrat, kohlensaures und kleesaures Kobaltoxydul) in schwarzes Kobaltoxyduloxyd, $CoO . Co_2O_3$ mit 73,77 Kobalt und 26,23 Sauerstoff und bei stärkerem Glühen in sammetschwarzes, sehr beständiges $4CoO . Co_2O_3$ mit 76,27 Kobalt und 23,73 Sauerstoff über. Wegen der nach der angewendeten Temperatur variirenden Zusammensetzung kann das bei Analysen erfolgende Oxyduloxyd nicht als solches gewogen, sondern muß mit Wasserstoff reducirt werden.

Im Chlorstrom wird das Kobaltoxydul schwieriger als Nickeloxydul zerlegt, geht aber in Schwefelwasserstoffgas geglüht rasch in Schwefelkobalt über, weniger leicht durch Glühen mit Schwefel. In der Hitze zeigt dasselbe große Verwandtschaft zu Thonerde, Magnesia und Zinkoxyd und es entstehen beim Glühen derselben mit salpetersaurem Kobaltoxydul blaue, rothe und grüne Verbindungen. Mit Salmiak geglüht, geben die zur Bereitung des Oxyduls dienenden obigen Substanzen erst Kobaltchlorür und dann bei weiterem Glühen Oxyduloxyd, kleine grauschwarze, harte, spröde, octaedrische und nicht magnetische Kryställchen mit Metallglanz.

Kobaltoxydulhydrat, $CoO . HO$ mit 80,66 Kobaltoxydul und 19,34 Wasser, entsteht als krystallinisches rosenrothes Pulver, wenn man eine Kobaltlösung in siedende verdünnte Kalilauge möglichst bei Luftabschluß gießt, weil sich sonst, wenn die Lösungen nicht ausgekocht sind, dem Oxydulhydrat braunes Oxydhydrat beimengt. Geschieht die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht ein blauer hydratischer Niederschlag von basischem Salz, der erst allmälig in den rosenrothen übergeht. Letzterer ist kein reines Oxydulhydrat, sondern hält auch bei sehr sorgfältigem Auswaschen viel Alkali und etwas von der Säure des Kobaltsalzes zurück. Beim Erhitzen dieser Substanz im Wasserstoffstrom entsteht metallisches Kobalt, von welchem sich das Alkali durch Auswaschen trennen läßt. Beim Erhitzen unter oder ohne Zutritt von Luft geht das Wasser weg und das entstehende Oxydul verhält sich wie oben angegeben. Wird das Oxydulhydrat in Wasser suspendirt, und bei gewöhnlicher oder einer bis nahezu 100° C. steigenden Temperatur Chlorgas eingeleitet, so entsteht schwarzes Sesquioxydhydrat und ein Theil des Kobalts löst sich als Chlorür, als unterchlorigsaures und chlorsaures Salz, bei längerer Einwirkung des Chlors löst sich Alles auf. Leitet man dagegen Chlor in eine mit Aetzkali alkalisch gemachte Flüssigkeit, so bildet sich nur leicht auszuwaschendes schwarzes Sesquioxydhydrat, wenn man sich das Alkali nicht ganz mit Chlor sättigen läßt, sonst löst sich wieder Kobalt auf.

Das Oxydhydrat besitzt große Verwandtschaft zu gewissen anderen Hydraten, namentlich von Thonerde, Zinkoxyd und Magnesia; beim Fällen solcher und Kobaltlösungen durch Ammoniak im Ueberschuß bleibt immer ein Theil des Kobalts ungelöst.

Das durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze leicht zu Metall reducirbare Kobaltoxydul löst sich leicht in Säuren auf, in Salzsäure ohne Chlorentwicklung, wenn Oxyd abwesend. Weder an der Luft, noch durch Salpetersäure wird das Kobaltoxydul in seinen Lösungen höher oxydirt. Von den z. B. durch Röstung entstandenen freien Oxyden des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts löst sich am leichtesten Kupferoxyd, dann Kobaltoxydul, viel schwieriger Nickeloxydul, doch immer noch leichter als Eisenoxyd in verdünnter warmer Schwefelsäure; Kobalt, beim Rösten zum Theil in Oxyduloxyd übergegangen, wird dadurch schwerer löslich und ein Theil des Nickels folgt ihm dabei. Chlorammoniumlösung löst Kobaltoxydul mit blaugrüner oder rosenrother Farbe je nach dem Grade der Concentration.

Das Kobaltoxydul ist eine starke Base und giebt selbst mit schwachen Säuren bald einfache, bald Doppelsalze, von welchen letzteren besonders die ammoniakalischen von Interesse sind.

Die Kobaltoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande blau oder violett, im wasserhaltigen, wenn neutral, carmoisin-, rosen- und pfirsichblüthroth, werden aber in der Hitze mehr oder weniger blau. Versetzt man eine concentrirte Lösung mit Salzsäure, so wird sie blau, beim Verdünnen wieder roth. Geringe Beimengungen von Eisen, Kupfer und Nickel, wie sie bei Analysen wohl vorkommen, verändern die rothe Farbe der Lösung zuweilen ins Grünliche oder Gelbliche. Die salz-, salpeter- und schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich, darin unlöslich die kohlen-, phosphor-, bor- und arsensauren Salze, letztere aber löslich in Säuren und meist auch in Ammoniak und kohlensauren Ammoniaklösungen. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Salz erträgt nicht zu starke Glühhitze, ohne zersetzt zu werden. Beim Erhitzen im Gemenge mit Sulfaten zerlegen sich diese in nachstehender Reihenfolge: am leichtesten Eisen, dann folgen Kupfer, Nickel und Kobalt.

Die Kobaltoxydulsalze werden durch folgende Reactionen erkannt:

Schwefelwasserstoff giebt in sauren Lösungen und auch bei neutralen Salzen mit starken Säuren keinen Niederschlag, wohl aber in letzterem Falle bei Zusatz von essigsaurem Kali und in alkalischen Lösungen ein schwarzes Präcipitat von Schwefelkobalt, desgleichen aus neutralem essigsauren Kobaltoxyd, nicht aber aus saurem.

Schwefelammonium fällt in neutralen Lösungen schwarzes Schwefelkobalt, in sehr verdünnter Salzsäure unlöslich (Unterschied von Schwefelzink, Schwefeleisen und Schwefelmangan), desgleichen unlöslich in Schwefelammonium und Alkalien, leicht löslich in Königswasser. Verändert feucht der Luft ausgesetzt die Farbe nicht. Chlorammonium begünstigt die Ausfällung des Schwefelkobalts.

Schwefelkalium, KS_5, erzeugt, zu einer neutralen Kobaltoxydullösung gesetzt, eine dunkelbraune Lösung; Einfach-Schwefelnatrium giebt schwarzes Schwefelkobalt, in der Siedhitze vollkommen beständig und beim Waschen mit kochendem Wasser und beim

Trocknen nicht veränderlich. Zweckmäßig fügt man zur Mischung vor dem Filtriren einige Tropfen Essigsäure.

Unterschwefligsaures Natron fällt in Siedhitze Kobalt unvollständig als Schwefelkobalt, Nickel in neutralen Lösungen vollständig und leichter.

Aetzkali und Aetznatron bringen einen blauen Niederschlag von basischen Kobaltsalzen hervor, welcher an der Luft schmutzig grün und beim längeren Stehen an der Luft, sowie beim Kochen schmutzig blaßroth (alkalihaltiges Oxydulhydrat) wird, unlöslich im Ueberschuß des Fällungsmittels, löslich in neutralem kohlensauren Ammoniak zu einer intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeit, aus welcher unter Nachlassen der Färbung Kali und Natron blaue Niederschläge geben. — In einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul entsteht bei 60 bis 80° sogleich die Fällung von dunkelbraunem pulverigen Kobaltoxydhydrat. Nickeloxydulsalze geben unter gleichen Umständen keine Spur von Oxyd*).

Ammoniak giebt einen blauen, im Ueberschuß mit röthlicher, bei Luftzutritt mit braunrother Farbe löslichen Niederschlag, aus welchem Kali und Natron, wenn nicht zu viel Salmiak vorhanden, blaues basisches Salz fällen. Bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen und freier Säure entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag. Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft auf gelöste Kobaltsalze entsteht eine Reihe in theoretischer Hinsicht interessanter Verbindungen**), deren Natur zum Theil noch zu erforschen ist. Die in den Verbindungen enthaltenen verschiedenen Mengen Sauerstoff (oder Chlor) und Ammoniak bedingen deren Mannigfaltigkeit (Oxykus-, Luteo-, Fus-, Roseo-, Purpureo- und Xanthokobaltsalze).

Kohlensaures Kali und Natron geben bei gewöhnlicher Temperatur pfirsichblüthfarbene, in der Siedhitze schmutzig rosenrothe Niederschläge von Carbonat und Hydrat, unlöslich im Ueberschuß des Fällungsmittels, löslich in Chlorammonium. Bei überschüssigem kohlensauren Alkali wird der Niederschlag durch Kochen unter Kohlensäureentbindung violett oder blau, an der Luft grün.

Zweifach kohlensaures Kali giebt in neutralen Lösungen unter Kohlensäureentwicklung einen voluminösen rosenrothen Niederschlag; die anfangs röthlich bleibende Flüssigkeit entfärbt sich erst nach einiger Zeit. Zuletzt entstehen rosenrothe Kryställchen, eine wasserhaltige Verbindung von neutralem kohlensauren Kobaltoxydul mit Kalibicarbonat. — Zweifach kohlensaures Natron giebt eine Fällung von Kobaltoxydulcarbonat mit wenig Kobaltoxydulhydrat.

Kohlensaures Ammoniak fällt wie die vorhergehenden, der Niederschlag löst sich aber im überschüssigen Fällungsmittel mit rosenrother Farbe, ohne sich an der Luft zu bräunen. Bei Anwesenheit anderer ammoniakalischer Salze entsteht nur eine rothe Färbung, keine Fällung.

Kohlensaurer Baryt fällt in salzsaurer und salpetersaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nichts, wohl aber bei lang anhaltendem Kochen alles Kobalt aus. Eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kohlensaurem Baryt versetzt, scheidet bei langem Stehen in gewöhnlicher Temperatur Kobalt ab.

Cyankalium giebt einen rothbraunen, im Ueberschuß des erwärmten Fällungsmittels als $3\,KCy + Co_2Cy_3$ löslichen Niederschlag; aus der grasgrünen Lösung fällt Salzsäure weißröthliches Kobaltcyanür ($CoCy$); wird die grüne Lösung mit überschüssigem Cyankalium und freier Blausäure (durch 1 oder 2 Tropfen Salzsäure frei gemacht) gekocht, so erzeugt sich Kaliumkobaltcyanid ($K_3Co_2Cy_6$), welches weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien verändert wird (Unterschied von Nickel). — Fällt man durch Cyankalium, löst den Niederschlag im Ueberschusse desselben auf, fügt eine concentrirte neutrale Lösung von salpetrigsaurem Kali und einige Tropfen Essigsäure zu, so tritt eine dunkelorange- bis blutrothe, im verdünnteren Zustande orangerosa Farbe von Nitrocyankobaltkalium hervor, welche durch Ammoniak oder beim Ansäuern wieder verschwindet. (Nickel zeigt keine ähnliche Erscheinung und kann man mittelst dieser Reaction nach Mann noch $^1/_{16000}$ Kobalt neben Nickel erkennen.)

Setzt man zu einer Kobalt und Nickel enthaltenden Lösung Cyankaliumlösung in geringem Ueberschuß und fügt Natronlauge hinzu, so entsteht eine auf Kobalt deutende braune Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit an der Luft Kobaltoxydhydrat abscheidet, während ein anderer Theil Kobalt neben dem Nickel in Lösung bleibt. Säuert man letztere an, so entsteht ein grünlicher Niederschlag von Kobaltcyannickel. Man kann auf diese Weise Nickel und Kobalt neben einander erkennen*).

Phosphorsaures Natron erzeugt einen hellblauen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Kieselsaure Alkalien geben ein tief blaues kieselsaures Salz.

Eisenkaliumcyanür giebt einen hellen graugrünen Niederschlag, welcher beim wiederholten Kochen rasch tiefblau wird, in der Kälte nur langsam. Ein gleich bläulicher Niederschlag deutet auf Anwesenheit von Eisen- oder Kobaltoxyd; im letzteren Falle wird der Niederschlag durch Hinzufügen von mehr Reagens grün. Eisenkaliumcyanid fällt braunroth, nach dem Kochen schön dunkelgrün.

Oxalsäure und saures oxalsaures Kali erzeugen in neutralen Lösungen unvollständig oder gar nicht, in sauren Lösungen einen röthlich-weißen Niederschlag, in größeren Mengen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft das Kobaltsalz entweder gar nicht, oder erst nach längerer Zeit ab (Unterschied vom Nickel).

*) Remelé in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 3, S. 313.

**) Liebig's Jahresber. 1862, S. 198; 1863, S. 266; 1864, S. 270; Otto-Graham's Chemie, 4. Aufl. 3. Abth., S. 33.

*) Braun in Fresenius' Zeitschr. Bd. 3, S. 461, 465.

Salpetrigsaures Kali*) bringt in mit Essigsäure angesäuerter Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali (z. B. $2(CoO . SO_3) + 6(KO . NO_5) + C_4H_3O_3 = KO . C_4H_3O_3 + 2(KO . SO_3) + Co_2O_3 . 3KO . 5NO_3 + NO_2$) je nach dem Grade der Verdünnung sogleich oder erst nach einiger Zeit hervor (Unterschied vom Nickel). Der Niederschlag ist in reinem Wasser bei Kochhitze merklich löslich zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten klar bleibt und aus welcher Alkalien Kobaltoxydulhydrat fällen, dagegen in concentrirten Lösungen der Kalisalze (Chlorkalium, schwefelsaures Kali etc.), im Ueberschusse des Fällungsmittels und in Weingeist unlöslich. Durch den Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Salpetersäure wird die Bildung des Salzes begünstigt, indem die frei gemachte salpetrige Säure das Kobaltoxydul in Oxyd verwandelt.

Chlorgas in mit Aetzkali im Ueberschuß oder mit kohlensaurem Baryt versetzte Kobaltoxydullösung eingeleitet, veranlaßt eine Fällung von schwarzem Kobaltoxyd (Unterschied von Nickel). Aehnlich wirkt unterchlorigsaurer Kalk und unterchlorigsaures Natron. Letzteres gemeinschaftlich mit essigsaurem Natron zu einer Kobaltlösung gesetzt, giebt eine anfangs rosenrothe, dann gelbe und rasch dunkel werdende Lösung, aus welcher kohlensaures Natron in Siedhitze tiefbraunes Kobaltsuperoxyd niederschlägt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, 363).

Vor dem Löthrohre erkennt man Kobalt und seine Verbindungen an der blauen Färbung von Borax und Phosphorsalz in beiden Feuern, wohl die schärfste Kobaltreaction. Bei Kerzenlicht erscheint die Farbe mehr schmutzig violett. Ein Nickelgehalt ertheilt der Phosphorsalzprobe im Oxydationsfeuer in der Hitze eine violette, unter der Abkühlung schmutzig grüne Färbung, welche in reines Blau übergeht, wenn man aus der Perle mit Zinn im Reductionsfeuer auf Kohle das Nickel reducirt. Mangan und Eisen färben die kobalthaltige Boraxperle im Oxydationsfeuer resp. violett und grün, im Reductionsfeuer aber blau oder blaugrün, indem die Färbung des Mangans verschwindet und die des Eisens aus Gelb in Grün übergeht. Mit Soda auf Kohle behandelt entsteht ein graues magnetisches Pulver von metallischem Kobalt.

Mit Kobaltoxydulhydrat gemengte oder mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtete Thonerde wird beim starken Glühen blau (Thenard's Blau), Zinkoxyd schön grün (Rinmann's Grün), Zinnoxyd blaugrün und Magnesia fleischfarben; halbphosphorsaure Salze, z. B. von Kalk, Magnesia, Strontian, Baryt, Zink- und Zinnoxyd werden nach Kraut beim Glühen mit Kobaltsolution blau, dagegen drittelphosphorsaure Salze, außer dem Natronsalz, grau bis grauschwarz.

Kobaltoxyd (Sesquioxyd), Co_2O_3 mit 71,42 Kobalt und 28,58 Sauerstoff, entsteht durch Schmelzen und starkes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul im Porzellantiegel bis zum völligen Entweichen der hartnäckig zurückgehaltenen rothen Dämpfe in Gestalt einer stahlgrauen, oft metallisch glänzenden Masse, die aber bei zu hoher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung in Oxyduloxyd und selbst in Oxydul übergeht. Beim Erkalten unter Luftzutritt nimmt letzteres wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich oberflächlich in Sesquioxyd.

Das Hydrat erhält man als dunkelbraunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver, wenn man eine Kobaltoxydullösung mit kohlensaurem Baryt oder Aetzkali oder Aetznatron im Ueberschuß und Chlor bis zur nicht völligen Sättigung des letzteren einleitet. Statt des Chlors kann man auch eine Chlorkalk- oder Chlornatronlösung anwenden. Aetzammoniak statt der fixen Aetzalkalien angewendet, giebt eine rothbräunliche Lösung, aus welcher Schwefelammonium Schwefelkobalt ausscheidet. Das durch Fällung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit kohlensaurem Natron, längeres Einleiten von Chlor, Kochen mit Natronlauge und Auswaschen mit heißem Wasser dargestellte Kobaltoxydhydrat besteht nach Braun aus $Co_2O_3 . 5HO$, verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser; beim Stehen über Schwefelsäure geht dasselbe allmälig in $Co_2O_3 . 3HO$ und $2Co_2O_3 . 5HO$ über. Beim Glühen entwickelt das Oxydhydrat unter Wasserverlust Sauerstoff und ist eine nur schwache Base.

Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure geben damit unter Entbindung von Sauerstoff Oxydulsalze, Salzsäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur damit Chlor (charakteristisch für die Erkennung des Oxyds) und giebt beim Erwärmen Chlor.

Oxalsäure bildet unter Entwicklung von Kohlensäure kleesaures Kobaltoxydul, während nur Essigsäure allein das Oxydhydrat ohne Zersetzung auflöst und je nach der Concentration eine braune oder gelbe Lösung giebt, welche beim Sieden Oxydhydrat abscheidet. Aus dieser Lösung fällen Kali, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt dunkelbraunes Sesquioxydhydrat, Ammoniak fällt nur unvollständig. Blutlaugensalz*) fällt in essigsaurer oder salzsaurer Lösung (welche beim Behandeln des Oxydhydrats mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung entsteht und mit etwas Wasser verdünnt rasch zu den Versuchen verwendet werden muß) das Oxyd schmutzig blau, während das Oxydul eine graugrüne Masse giebt; sowohl der schmutzig blaue als der graugrüne Niederschlag geht beim Kochen in schön Dunkelblau über, letzterer nur bei reichlichem Luftzutritt. Eisenkaliumcyanid fällt Oxyd, nie Oxydul. Alkalien zerstören die Niederschläge beider Reagentien; Ammoniak verwandelt die mit Eisenkaliumcyanür hervorgebrachten in eine dunkelviolette Masse.

Schwefligsaures Kali und Natron in neutraler oder schwach alkalischer Lösung geben bei längerem Erhitzen mit feuchtem Kobaltoxydhydrat Doppelsalze von $KO . SO_2 + Co_2O_3 . 3SO_2$ und $NaO . SO_2 + Co_2O_3 . 2SO_2$.

Kobaltoxyduloxyd. Dasselbe erzeugt sich von verschiedener Zusammensetzung auf die oben ange-

*) Fischer in Poggend. Ann. Bd. 72, S. 477; St. Evre in Erdmann's Journ. Bd. 54, S. 84; Bd. 58, S. 185; Strohmeyer in Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 96, S. 218; Köttig in Erdmann's Journ. Bd. 61, S. 33; Erdmann in Fresenius' Zeitschr. Bd. 3, S. 161.

*) Remelé in Fresenius' Zeitschr. Bd. 3, S. 319.

gebene Weise. Beim heftigen Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure geht dasselbe nach Russel in reines Oxydul über, wenn man bei Luftabschluß erkalten läßt. Verdünnte Salpetersäure greift das Oxyduloxyd nicht an, starke Säure zieht nur das Oxydul aus ohne Sauerstoffentwicklung, beim Erhitzen damit bildet sich aber unter Entweichen von Sauerstoff Oxydulsalz. Schwefelsäure wirkt ähnlich, aber energischer, concentrirte Salzsäure löst leichter mit Entwicklung eines schwachen Chlorgeruches. Auflösungen, welche Oxyd und Oxydul enthalten, geben mit Eisenkaliumcyanid braunrothe, in der Siedhitze dunkelgrün werdende Niederschläge, mit Eisenkaliumcyanür graugrüne vom Oxydul und schmutzig blaue vom Oxyd, welche beide zusammen in der Siedhitze schön dunkelblau werden*) (Unterschied von Oxydul und von Oxyd).

Kobaltsäure**), nach Schwarzenberg Co_3O_5 mit 69,2 Kobalt und 30,8 Sauerstoff, nach Winkler CoO_3. Wird durch Schmelzen von Kobaltoxydul oder Oxyd bei Luftzutritt mit Aetzkali oder durch Kochen von feingepulvertem metallischen Kobalt als dunkelblaue Flüssigkeit (kobaltsaures Kali) erhalten, aus welcher durch eingeleitetes Chlorgas Sauerstoff ausgetrieben wird, indem sich schwarzes Oxyd abscheidet. Dieses geht, so lange freies Kali vorhanden, wieder in sich lösende Kobaltsäure über, die dann Sauerstoff abgiebt, so daß man mittelst einer geringen Menge derselben große Sauerstoffmengen darstellen kann ($3\,KO + 3\,Cl + Co_2O_3 = 3\,KCl + 2\,CoO_3 = 3\,KCl + Co_2O_3 + 3\,O$). Der Versuch muß bei Siedhitze ausgeführt werden. Ersetzt man das Kali durch Kalkhydrat, fügt einige Tropfen Chlorkobaltlösung hinzu und leitet Chlor ein, so kann man reichliche Mengen Sauerstoff darstellen. Man erhält mehr, als beim Glühen des Braunsteins und ebenso viel, als wenn man 1 Th. Braunstein mit 3 Th. geschmolzenem Natronbisulfat erhitzt.

Anwendung der Kobaltoxyde. Die Hauptverwendung des Kobalts findet im oxydischen Zustande Statt und beruht darauf, daß sich die Oxyde im schmelzenden Glase mit tiefblauer Farbe auflösen. Hierauf gründet sich die Anwendung des Kobalts als blaue Farbe zu Glas, auf Email, Porzellan, zu Glasuren und zur Darstellung der Smalte. Man verwendet dazu bald, z. B. zur Smaltebereitung, rohe oxydische (Erdkobalte) oder geröstete arsen- und schwefelhaltige Erze (Zaffer, S. 909), bald stellt man zuvor aus den Erzen Kobaltoxyde dar, die zur Herstellung schönerer blauer Farbe auf Porzellan, Email etc. dienen. Die schwarzen Kobaltoxyde des Handels, das Kobalt auf verschiedenen Oxydationsstufen enthaltend, pflegen indeß selten rein zu sein und gewöhnlich nicht mehr als 74 bis 75 Proc. Kobaltoxydul zu enthalten, im Uebrigen Eisen-, Nickel- und Kupferoxyd, Kalk, Natron, Kali, Arsen-, Kohlen-, Kieselsäure u. a. Das von den sächsischen Blaufarbenwerken, namentlich von Schneeberg in hohen vierseitigen, 1 Pfd. enthaltenden Pappdosen gelieferte schwarze Oxyd oder Hyperoxyd (R K O) ist schon ziemlich rein.

Außer Oxyden kommen auch wohl Kobaltoxydulsalze in den Handel, z. B. von Sachsen aus phosphorsaures Kobaltoxydulhydrat oder rothes Oxyd (P. K. O), arsensaures Oxydulhydrat (A. K. O) und kohlensaures Oxydulhydrat (K O H). Wie bereits (S. 923) bemerkt, bildet das Kobaltoxydul mit Thonerde und Zinkoxyd resp. blaue und grüne Farben, im Handel unter den Namen Thenard's Blau und Rinmann's Grün bekannt.

Das Hauptmaterial für die Darstellung aller dieser Präparate bilden Speis- und Glanzkobalt, seltener Erdkobalte.

Darstellung der Kobaltoxyde aus Kobalterzen. Bei dem häufigen Zusammenvorkommen von Kobalt und Nickel ist die Darstellung beider eng verbunden und wird meist von den Fabrikanten geheim gehalten. Im Nachstehenden sollen hauptsächlich nur Scheidungsmethoden für nickelfreie oder nickelarme Kobaltverbindungen angegeben, solche für nickelreichere aber beim Nickel nachgetragen werden. In beiden Fällen hat man es gewöhnlich zuvor mit einer Entfernung von Kupfer, Wismuth, Arsen und Eisen (seltener Mangan) aus den Erzen zu thun.

Reinere und reichere Erze werden entweder direct zur Kobaltgewinnung verwendet, unreinere und ärmere aber zunächst auf die beim Nickel näher zu beschreibende Weise auf eine Speise oder einen Stein verschmolzen, welche Producte man zur Anreicherung ihres Kobalt- und Nickelgehalts wohl noch concentrirt.

Die Darstellung der Kobaltpräparate aus Erzen, Lechen und Speisen erfordert in den meisten Fällen nachstehende Operationen:

a) Entfernung des Arsens. Das beste Verfahren ist, die Erze etc. zu rösten, wobei arsenige Säure (Bd. I. S. 657) als Nebenproduct gewonnen werden kann, dann das Röstgut mit etwas Soda und Natronsalpeter im Flammofen zu glühen und das gebildete arsensaure Natron mit Wasser auszuziehen. Ein Zersetzen der rohen Erze durch Schmelzen mit 3 Th. Salpeter und 1 Th. Soda, oder mit 2 Th. Soda und 1½ Th. Schwefel, um lösliches Schwefelnatrium-Schwefelarsen*) zu bilden, und Auslaugen der Schmelze mit Wasser eignet sich nur für reine von Bergarten freie Erze. Auch kann das Arsen auf einfache Weise demnächst mit dem Eisen ausgeschieden werden.

b) Entfernung von Kupfer, Blei und Wismuth. Das Röstgut wird mittelst Säuren (Königswasser oder Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure) zur Lösung gebracht und aus dieser im sauren Zustande durch Schwefelwasserstoff die genannten Metalle entfernt. Bei Abwesenheit von Blei und Wismuth kann man die lästige Anwendung des Schwefelwasserstoffs umgehen und das Kupfer durch demnächstige fractionirte Fällung abscheiden.

c) Entfernung des Eisenoxyds. In der vom Schwefelwasserstoffniederschlage erhaltenen Lösung

*) Fresenius' Zeitschr. 3, 319.
**) Erdmann's Journ. 91, 213, 351; 98, 340.

*) Wöhler in Poggend. Ann. Bd. 6, S. 227.

wird zunächst das Eisenoxydul mittelst Chlors, Chlorkalks (wenn man demnächst mit Kalk fällen will), Salpetersäure oder Erhitzens mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Oxyd verwandelt, während Nickel, Kobalt und Mangan als Oxydule vorhanden bleiben. Hat man eine salzsaure oder salpetersaure Lösung, so versetzt man dieselbe unter öfterem Umrühren mit überschüssigem kohlensauren Kalk (Kreide oder gepulvertem Kalkstein) und läßt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wo dann nur Eisenoxyd ausgeschieden wird und die genannten Basen in Lösung bleiben. Erhitzt man die von Eisenoxyd befreite Lösung auf 40° C., so scheidet sich durch kohlensauren Kalk auch ein Kupfergehalt völlig ab, welcher gegen Ende der Fällung etwas nickel-, weniger kobalthaltig wird. Arsenig- und Arsensäure werden mit dem Eisenoxyd als arsensaures und arsenigsaures Salz vollständig ausgeschieden, wenn hinreichend Eisen vorhanden ist. Fehlt es an letzterem, so werden auch Kobalt- und Nickelarseniate gefällt und es bedarf eines Zusatzes von Eisenchlorid. Ein mehr weißer als brauner Niederschlag deutet auf Mangel an Eisen.

War die Lösung schwefelsauer, so ist ein Kalkzusatz zu vermeiden und statt dessen Soda zu nehmen, mit welcher durch fractionirte Fällung eine Trennung der Oxyde vorgenommen werden kann. Fügt man zu einer siedenden Lösung von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul Sodalösung vorsichtig hinzu, so schlägt sich, noch ehe die Lösung neutral wird, zunächst basisches Eisenoxydsalz (bei Anwesenheit von Arsensäuren auch diese, wie durch kohlensauren Kalk) nieder, dann ein Gemenge von Eisen- und Kupferoxyd, hierauf ein solches von Kupferoxyd mit wenig Nickeloxydul, dann reines Nickeloxydul, darauf von Nickeloxydul mit etwas Kobaltoxydul und zuletzt reines Kobaltoxydul. Man ist also sicher, wenn etwas kohlensaures Nickel- oder Kobaltoxydul mitgefällt worden, daß alles Eisen entfernt ist.

Durch kohlensaures Natron sowohl als auch durch kohlensauren Kalk werden Wismuth und Blei von ersterem vollständig, von letzterem theilweise niedergeschlagen.

Eine andere Methode der Eisenausscheidung besteht darin, daß man die mittelst kohlensauren Kalis heiß niedergeschlagenen und gut ausgewaschenen kohlensauren Salze von Nickel- und Kobaltoxyd, gemengt mit Eisenoxydhydrat, mit einem Ueberschuß von aufgelöster Kleesäure übergießt, wo dann eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd entsteht, welche durch Filtration vom kleesauren Kobalt- und Nickeloxydul getrennt wird.

d) Scheidung von Kobalt und Nickel. Zur gemeinschaftlichen oder einzelnen Fällung aus ihren Lösungen, wenn diese Kalksalze enthalten, verwendet man zweckmäßig Chlorkalk oder Kalkmilch, enthalten sie nur Alkalisalze, kohlensaures Natron in der Siedhitze, Chlorkalk, Kalkmilch oder Natronlauge. Letztere beiden Fällungsmittel geben aber einen voluminöseren Niederschlag. Zur Trennung beider Körper empfehlen sich folgende Methoden:

α) Rose's Methode. Bei salpeter- oder salzsaurer Lösung des Nickel- und Kobaltoxyduls versetzt man dieselbe mit möglichst eisenfreiem kohlensauren Kalk im Ueberschuß und leitet Chlor ein (S. 923), wo alsdann schwarzes Kobaltoxyd gefällt und (erst später etwas Nickeloxyd) das Nickeloxydul in Lösung bleibt und aus dieser durch klare Chlorkalklösung als Oxydhydrat gefällt wird. Das Gemenge von Kobaltoxyd und kohlensaurem Kalk wird in Salzsäure gelöst, neutralisirt und durch klare Chlorkalklösung reines Kobaltoxyd gefällt.

β) Patera's Methode*). Man kann auch direct mit Chlorkalk eine fractionirte Fällung in der neutralen Nickel-Kobaltoxydullösung (z. B. in der von der Fällung des Eisenoxyds durch Kalk erhaltenen) vornehmen, indem zuerst Kobaltoxydhydrat, dann, wenn die schwarze Farbe sich mit Rothbraun mischt, sich auch Nickeloxyd niederschlägt. Läßt man etwas Kobalt unausgefällt beim Nickel, so erhält man ein sehr reines Kobaltproduct. Ein Mangangehalt schlägt sich als Superoxyd schon vor dem Kobaltoxyd nieder, so daß man dasselbe durch fractionirte Fällung entfernen kann.

γ) Laugier's Verfahren. Kleesaures Kobalt- und Nickeloxydul, vom kleesauren Eisenoxyd (S. 927) getrennt, löst man in erwärmtem Aetzammoniak auf und läßt die blaue Lösung in einer Abdampfschale zur Verdunstung des Ammoniaks an der Luft stehen. Während dessen schlägt sich blaugrünes oxalsaures Nickeloxydulammoniak nieder, während oxalsaures Kobaltoxydul mit purpurrother Farbe aufgelöst bleibt. Um zu sehen, ob alles Nickel ausgeschieden, gießt man die Flüssigkeit nach etwa 24 Stunden in eine andere Abdampfschale vom Niederschlag ab. Dampft man die Lösung zur Trockne, so zeigt sich die trockne Masse nickelfrei, während aber das Nickelsalz etwas Kobalt enthält und durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak gereinigt werden kann. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Abscheidung kleiner Mengen Nickeloxyduls aus größeren Mengen Kobaltoxydul, nicht umgekehrt. Oxalsaures Manganoxydul ist in Ammoniak fast unlöslich, scheidet sich wenigstens beim Stehen der Lösung als Oxyduloxyd ab.

δ) Liebig's Verfahren**). Dasselbe beruht darauf, daß von den schwefelsauren Salzen des Eisens, Nickels und Kobalts sich letzteres in gelinder Glühhitze nicht zersetzt, während die anderen ihre Schwefelsäure abgeben. Man schmilzt 3 Th. saures schwefelsaures Natron in einem hessischen Tiegel, trägt nach und nach 1 Th. gut geröstetes Erz ein und erhitzt so stark, bis alle überschüssige Schwefelsäure entfernt ist. Die ausgeschöpfte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei eine rothe Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd entsteht, während Eisenoxyd und Nickeloxydul fast ganz im Rückstande bleiben. Aus der Lösung fällt man das Kobalt durch kohlensaures Natron und reinigt den Kobaltniederschlag von einem geringen Eisen- und Nickelgehalt nöthigenfalls durch Oxalsäure (S. 928). Bei Anwesenheit von Arsen und hinreichender Entfernung der Schwefelsäure, so daß das saure Natronsalz in neutrales verwandelt ist, bleibt Arsensäure an Nickeloxydul und

*) Erdmann's Journ. Bd. 67, S. 21.
**) Poggend. Ann. Bd. 18, S. 164.

Eisenoxyd gebunden im Rückstande, insofern von letzterem namentlich eine hinreichende Menge vorhanden. Man setzt deshalb wohl vorsichtshalber gleich beim Schmelzen etwas calcinirten Eisenvitriol mit $^1/_{10}$ Natronsalpeter gemengt zu. Mangan, Kupfer und Wismuth bleiben in Lösung. Letztere müssen durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Das Mangan fällt nach Otto aus einer ammoniakalischen Kobalt- und Nickellösung beim Erwärmen mit Mangansuperoxydhydrat vollständig aus.

ε) Verfahren von Fischer*) und Strohmeyer**). Man fügt zu einer neutralen salpeter- oder schwefelsauren Lösung von Kobalt- und Nickeloxydul eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali (S. 923), setzt Essig- oder Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, filtrirt den entstehenden gelben körnigen, völlig nickelfreien Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali, $Co_2O_3 . 2 NO_3 + 3 (KO . NO_3) + 2 HO$ ab und fällt aus dem Filtrat das Nickel durch kohlensaures Natron. Da der Niederschlag in Wasser etwas löslich, so ist das Nickel nicht frei von Kobalt. Zur Ausscheidung des Kobalts aus dem gelben Niederschlage kann man denselben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen und aus der entsprechenden Lösung das Kobalt fällen, oder denselben für sich glühen und aus dem entstehenden Gemenge von Kobaltoxyd und salpetrigem Kali letzteres ausziehen. Kocht man das Salz nach Wöhler mit starker Oxalsäurelösung anhaltend, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung schön rosenrothes kleesaures Kobaltoxydul, aus welchem man nach gehörigem Auswaschen und Trocknen bei Luftabschluß oder Luftzutritt resp. metallisches Kobalt (S. 917) oder Oxyduloxyd darstellen kann. Auch wird durch Erhitzen mit Natronlauge aus dem Salze Kobaltoxyd ausgeschieden.

Durch Anwendung des salpetrigsauren Kalis werden die Unannehmlichkeiten beseitigt, welche Kalk bei der nassen Scheidung herbeiführt.

ζ) Kleinschmidt's Methode, auf trocknem Wege zur Darstellung von Kobaltsilicat und Kobaltoxyd. Nachdem man aus ärmeren Erzen Nickel und Kobalt durch passende Schmelzarbeiten (s. Nickel) in einem möglichst eisenfreien Stein oder einer solchen Speise concentrirt hat, wird dieselbe in einem kleinen Kupfergaarheerd (s. Kupfer) verblasen, dessen Heerd aus möglichst eisenfreiem Quarzsand geschlagen und mit concentrirter Wasserglaslösung wiederholt ausgestrichen und dann langsam abgewärmt worden. Bei diesem Verfahren wird der Heerd sehr haltbar. Die auf die Kohlen im Heerd gesetzte Speise ꝛc. wird schnell eingeschmolzen und so lange geblasen, bis der Inhalt des Heerdes mit kobalthaltigen Schlacken bedeckt ist. Nach dem Abräumen der Kohlen bläst man die Schlacken durch schwachen Wind kalt, hebt die erstarrte Kruste ab und wiederholt diese Manipulationen so lange, bis das Kobalt durch die Kieselsäure des Quarzsandes großentheils verschlackt ist und das Metall zum Vorschein kommt. Man zieht dann die Kohlen wieder auf letzteres, wirft etwas Quarzsand auf, giebt neue Kohlen auf und verfährt wie vorhin. Zur Beförderung der Kobaltverschlackung und des leichteren Flusses im Heerd giebt man gegen Ende der Operation etwas Schwefel in denselben, rührt auch öfters mit Holzstangen um. Da in Berührung mit Kohle etwas Kobaltoxyd reducirt wird und sich in Körnern an dem Rande des Heerdes abscheidet, so nimmt man diesen Oxydationsproceß besser in einem Flammofen vor, dessen Heerd aus mit Soda, reiner Potasche oder Wasserglas vermischtem eisenfreien Quarzsande besteht. Die Schlacken werden mit einem Streichholze abgezogen. Wie aus Vorstehendem hervorgeht, geschieht nach diesem Verfahren die Kobaltverschlackung unter ähnlichen Verhältnissen, wie bei der Plattner'schen Kobaltnickelprobe (S. 914).

Die erhaltenen Schlacken aus den verschiedenen Perioden werden gesondert gehalten; die ersten sind etwas eisenhaltig (grünlich blau), die letzten nickelhaltigen röthlich blau, die mittleren rein blau. Mechanisch anhaftendes Arsen- oder Schwefelmetall, ebenso Quarzkörnchen entfernt man durch Abkratzen. Die mittlere Schlacke, welche nur geringe Mengen von arseniger Säure und Kali zu enthalten pflegt, kann man entweder gleich zur Smalte benutzen, indem die beigemengten Speisetheilchen sich beim Schmelzen zu Boden senken, oder man schmilzt diese Schlacke nochmals reducirend mit Soda und Arsenmetall durch und wiederholt das Verfahren mit der so erhaltenen Speise, welche dann in den mittleren Schlacken einen Zaffer liefert, welcher auf Porzellan das schönste Blau giebt. Ein solches reducirendes Schmelzen ist erforderlich, wenn das Verhältniß des Kobalts zum Nickel wie 1 : 10 und darunter ist, desgleichen auch mit den eisen- und nickelhaltigen ersten und letzten Schlacken. Beide Sorten schmilzt man zweckmäßig gemeinschaftlich mit Arsen und Soda oder arsenigsaurem Natron (als Nebenproduct bei der Nickeldarstellung zu erhalten), wobei das Eisen verschlackt wird, und behandelt die erfolgende Speise, wie vorhin angegeben.

Behuf Ueberführung des Kobaltsilicates in Kobaltoxyd für den Handel wird ersteres entweder mit Schwefel oder Arsen und Soda auf Lech oder Speise verschmolzen und diese durch Rösten in Oxyd verwandelt, oder besser schmilzt man das gemahlene Kobaltsilicat mit einem Ueberschuß von reinem kohlensauren Kali oder Natron und etwas Chilisalpeter in einem Glashafen und kocht die Schmelze mit Wasser aus, wobei ein etwas Kieselsäure enthaltendes Kobaltoxyd erfolgt.

Der Hauptvortheil dieser Methode besteht darin, daß die nach Abscheidung des Kobalts zurückbleibenden Speisen oder Leche auf trocknem Wege weiter auf Nickel (s. dieses) verarbeitet werden können.

Beispiele für die Verarbeitung nickelfreier Kobalterze und Producte:

a) Zu Modum in Norwegen verarbeitet man Glanz- und Speiskobalt nebst Tesseralkies auf Zaffer und Kobaltoxyd und zwar auf letzteres in nachstehender Weise: Rösten der aufbereiteten Erze, Behandlung des gepulverten Röstgutes mit Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne, Erhitzen der Masse im Röstofen zur Ent-

*) Poggend. Ann. Bd. 74, S. 115; Bd. 110, S. 411.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 218.

fernung der überschüssigen Schwefelsäure, Anrühren der Masse in hölzernen Gefäßen mit Wasser, Erhitzen derselben durch eingeleiteten Wasserdampf, wobei erdige Bestandtheile und basisch schwefelsaures Eisenoxyd ungelöst bleiben, Ablassen der Lauge in Fällgefäße, Ausfällen des Eisens, Kupfers und einer geringen Menge Kobalt durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron (ein kleiner Antheil von mitgefälltem kohlensauren Kobaltoxydul trägt zur vollständigen Entfernung des Eisenoxyds bei, welches von den Gliedern der Magnesiagruppe, also auch von Kobaltoxydul niedergeschlagen wird), Abfiltriren, Ausfällen alles Kobalts durch Soda in der Hitze, Auswaschen des kohlensauren Kobaltoxyduls, Auspressen, starkes Glühen in Thontiegeln und Pulvern des entstandenen Oxydueloxydes. Auf 1 Pfd. dieses Productes verbraucht man etwa 6 Pfd. Schwefelsäure, 3½ Pfd. Soda und 16 Cubikfuß Holz. Die ärmeren Schlieche und die kobalthaltigen Niederschläge benutzt man zur Darstellung von Zaffer, indem man sie auf eine etwa 30 Proc. Kobaltmetall enthaltende Speise verschmilzt und diese röstet.

b) Aus käuflichem Oxyd stellt Russel reines Oxyduloxyd durch folgende Operationen her: Auflösen in Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, längeres Erhitzen des Rückstandes, Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser, Wiederholung dieser Behandlung zur Abscheidung der Kieselsäure, Reduction der Lösung mit schwefliger Säure, Sättigen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren nach längerer Zeit, Oxydation des Eisens, Fällen desselben durch Ammoniak und der übrigen Metalle durch Schwefelammonium, Digestion der Schwefelmetalle zur Ausziehung des Schwefelmangans mit verdünnter Salzsäure, Herstellen von salzsaurem Roseokobalt ($5 H_3N . Co_2Cl_3 + 2 HO$), indem man die ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt sich an der Luft oxydiren läßt, bis die braune Farbe in Roth übergegangen, wo sich dann ein ziegelrother Niederschlag absetzt, Kochen desselben während mehrerer Tage mit concentrirter Salzsäure, Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, Reduction durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, Lösen des Metalls in Salpetersäure, Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes, welcher in Oxyduloxyd, und dieses bei sehr heftigem Glühen im Kohlensäurestrom in Oxydul übergeht. Letzteres ist so rein, daß es zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kobalts benutzt werden kann.

Beispiele für die Verarbeitung nickelhaltiger Kobalterze und Producte.

Louyet's Methode*) in Birmingham. Das geröstete Erz &c. wird in Salzsäure gelöst, Eisen und Arsensäure mit wenig Chlorkalk und Kalkmilch gefällt, dann Wismuth und Kupfer aus dem angesäuerten Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Oxydation und Fällen des Kobalts in der Hitze durch Chlorkalk und des Nickels aus dem Filtrat durch Kalkmilch. — Dieses Verfahren hat anderen zum Muster gedient, z. B. in Joachimsthal**). Hier werden die mit Wasserdampf in einem Flammofen abgerösteten Erze in Holzbütten mit verdünnter Schwefelsäure von 40° C. behandelt, um den größten Theil des Nickels und Kobalts auszuziehen, der Rückstand dann zur ferneren Auflösung von Silber, Kobalt und Nickel mit Salpetersäure erwärmt. Nachdem das Silber durch Kochsalz entfernt, fügt man zur Lösung Eisenchlorid und feingepulverten kohlensauren Kalk, um arsensaures Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat niederzuschlagen. Man filtrirt, dampft die Lösung etwas ein, wobei sich das im Kalke enthaltene Eisenoxydul als Oxyd abscheidet, fällt dann mittelst Chlorkalks Kobaltoxyd und durch Kalkmilch Nickeloxydulhydrat.

*) Erdmann's Journ. Bd. 46, S. 244.
**) Erdmann's Journ. Bd. 67, S. 14.

Schwefelkobalt, CoS mit 65,2 Kobalt und 34,8 Schwefel. Entsteht durch Glühen von Kobaltoxyd mit kohlensaurem Natron und einem Ueberschuß von Schwefel, oder durch Fällen des Kobaltoxyduls aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium, als schwarzer in Essigsäure und sehr verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag (S. 920), an der Luft nur langsam veränderlich, nachdem das Ammoniaksalz davon abgegossen, schmelzbar und durch die Hitze bei Luftabschluß unzersetzbar.

Es giebt außer obiger Schweflungsstufe noch Co_2S_3 und CoS_2.

Kobaltchlorür, CoCl mit 45,8 Kobalt und 54,2 Chlor.

Darstellung und Eigenschaften. Entsteht beim Auflösen von Kobaltoxydulhydrat in verdünnter Salzsäure als rosenrothe Lösung, aus welcher sich beim vorsichtigen Abdampfen rothe Krystalle von wasserhaltigem Salz abscheiden, dagegen blaue wasserleere, wenn man die Flüssigkeit weiter eindampft. Ganz zur Trockne gebracht, stellt sie eine blaue lockere Masse dar, welche beim Erhitzen in Chlor oder Chlorwasserstoffgas ein Sublimat von bläulichen Krystallflittern giebt. Bei Luftzutritt erhitzt, geht das Chlorür allmälig theilweise in Oxydoxydul über.

Das wasserhaltige rothe Salz ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol und schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser; das blaue wasserleere zieht Wasser aus der Luft an und wird roth. Die Krystallflittern lösen sich langsam, leichter aber, nachdem sie an der Luft Wasser aufgenommen haben. Die Lösung des Kobaltchlorürs nimmt verschiedene Farben an, je nach dem Wassergehalt, der Temperatur, der Anwesenheit freier Säure und geringer Mengen anderer Oxyde (Nickel, Kupfer, Eisen). Auf 100° C. erhitzt wird die rothe Lösung blau, beim Erkalten aber wieder roth; die genannten Oxyde bringen eine grüne oder gelbliche Färbung hervor, wenn die Lösung concentrirt und heiß ist, sie wird aber beim Verdünnen mit kaltem Wasser roth. Mit concentrirter Salzsäure wird die rothe Lösung tief blau.

Anwendung. Zur sympathetischen Tinte (von Hellot 1737 angegeben), indem man Papier mit der blaßrothen, kaum sichtbaren Lösung beschreibt und dann das Papier erwärmt, worauf blaue Schriftzüge erscheinen; grüne Schrift entsteht bei Zusatz von Nickelchlorür, Eisenchlorid oder Salmiak, violettrosa durch Zinkvitriol und gelbe durch Kupferchlorid. Hel-

lot brachte solche Zeichnungen auf Ofenschirmen an, wo bei Darstellung von Landschaften das Laubwerk in der Wärme grün erschien, bei gewöhnlicher Temperatur verschwand, also Sommer- und Winterlandschaften sich zeigen ließen. Erhitzt man das Papier zu stark, so wird die Schrift unter Zersetzung des Chlorürs schwarz.

Winkler*) hat auf die Farbenänderung, welche das wasserfreie in Alkohol gelöste Kobaltchlorür bei der Aufnahme von Wasser erleidet, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Wassers in organischen Substanzen, welche mit Alkohol mischbar sind (Glycerin, Aldehyd, Blausäure, Alkohol), gegründet.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $CoO . SO_3$ oder $Co . SO_4$ mit 48,37 Kobaltoxydul und 51,63 Schwefelsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Entsteht beim Auflösen von metallischem Kobalt in heißer concentrirter und von Kobaltoxydul in verdünnter Schwefelsäure als rothe Flüssigkeit, aus welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur braunrothe Krystalle, $CoO . SO_3 + 7$ aq. von der Krystallform des Eisenvitriols, bei 20 bis 30° C. solche mit 6 At. Wasser abscheiden. Auch gewinnt man wohl Kobaltoxydul als Nebenproduct bei der Entsilberung nickel- und kobalthaltiger Schwarzkupfer mittelst Schwefelsäure (s. Silber). Läßt man die aus Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Zinkvitriol bestehende Lauge krystallisiren, so schießt zuerst Kupfervitriol, dann Kupfer- und Nickelvitriol zusammen an. Wird dann das noch in der Mutterlauge rückständige Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, das noch Nickel-, Kobalt- und Zinkvitriol enthaltende Filtrat zur Trockne gedampft und bei nicht zu hoher Temperatur geglüht, so zersetzt sich Nickelvitriol und aus der davon extrahirten Lauge läßt sich durch Soda Kobaltoxydul und Zinkoxydhydrat niederschlagen, welches Gemenge nach dem Glühen Rinmann'sches Grün giebt**).

Beim Erhitzen wird das Salz unter Wasserverlust blau und hält in gewisser Glühhitze die Schwefelsäure noch zurück (S. 920). Das wasserhaltige Salz ist unlöslich in Alkohol, löslich in 24 Th. Wasser von 16°; das wasserfreie Salz ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in heißem leichter löslich:

100 Th. Wasser von ° C.	lösen Salz, auf wasserfreies berechnet:
3	26,2
10	30,5
20	36,4
24	38,9
29	40,0
35	46,3
44	50,4
50	55,2
60	60,4
70	65,7

Anwendung. Zur Darstellung reiner Kobaltoxyde und von Kobaltfarben.

Salpetersaures Kobaltoxydul, $CoO . NO_5 + 6$ aq. oder CoN_2O_6.

*) Erdmann's Journ. Bd. 91, S. 209.
**) Berggeist 1865, Nr. 30.

Darstellung und Eigenschaften. Wie das schwefelsaure Salz mittelst Salpetersäure dargestellt, bildet dasselbe rothe zerfließliche Prismen, welche unter 100° C. schmelzen, in hoher Temperatur zunächst Wasser, dann salpetrigsaure Dämpfe entlassen und schwarzes Kobaltoxyd geben. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anwendung. Zu Kobaltfarben und beim Löthrohrprobiren zur Erkennung von Thonerde, Zinkoxyd, Zinnoxyd und Magnesia (S. 923). Als sympathetische Tinte verwendet, entstehen beim gelinden Erwärmen pfirsichblüthrothe, bei stärkerem Erhitzen braune Schriftzüge.

Salpetrigsaures Kobaltoxydkali, $3 (KO . NO_3) + Co_2O_3 . 2 NO_3 + 2 HO$.

Darstellung und Eigenschaften. Entsteht auf die S. 929 angegebene Weise, oder nach Hayes durch Einleiten von Dämpfen der Untersalpetersäure in eine kalihaltige Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, indem man von Zeit zu Zeit etwas Kali nachfügt, als tief citrongelbes Pulver, unter dem Mikroskop vierseitige Prismen bildend, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem, noch mehr in Lösungen von Chlornatrium und Chlorammonium, dagegen ganz unlöslich in heißen concentrirten Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem oder essigsaurem Kali oder von Chlorkalium, unlöslich in Alkohol von 80 Proc., löslich in starker Essig- und Oxalsäure. Kalilauge wirkt nur bei starker Concentration ein, während Natronlauge und Barytwasser das Salz schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat leicht zersetzen.

Anwendung. St. Evre hat das Salz als Kobaltgelb wegen seiner Beständigkeit unter dem Einflusse oxydirender und schwefelnder Substanzen und seiner schön gelben Farbe statt des Jaune indien (euxanthinsaure Magnesia) in der Oel- und Aquarellmalerei empfohlen. Auch ist dasselbe wegen seiner Reinheit von Eisen, Nickel ꝛc. in der Porzellan- und Glasmalerei allen anderen Kobaltpräparaten des Handels vorzuziehen.

Kohlensaures Kobaltoxydul. Darstellung. Kohlensaures Kali fällt aus Kobaltoxydullösungen basisches blaues Salz, namentlich $5 CoO . 2 CO_2 + 4 HO$ mit 70 Kobaltoxydul, 16,5 Kohlensäure und 13,5 Wasser, welches sich in der S. 921 angegebenen Weise verhält, hartnäckig basische Verbindungen des angewendeten Kobaltsalzes zurückhält und sich schwierig auswaschen läßt.

Anwendung. Dient zur Darstellung der Kobaltoxyde und Kobaltfarben.

Phosphorsaures Kobaltoxydul. Darstellung. Dasselbe wird durch phosphorsaures Natron aus Kobaltoxydullösungen hauptsächlich als $3 CoO . PO_5 + 8 HO$ als rothes Salz niedergeschlagen; löslich in Phosphorsäure und Ammoniak, unvollkommen löslich in Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak. Wird durch siedende Lösungen von Kali-, Chrom- und Eisen-

alaun zersetzt. Beim Erhitzen nimmt das Salz je nach der angewendeten Temperatur rothviolette bis violettblaue Färbung an und ist diese als Kobaltrosa und Kobaltviolett von Salvétat*) als Farbstoff empfohlen. Die Nüancen sind um so reiner, je gleichmäßiger die einzelnen Theile erhitzt wurden.

Anwendung. Zur Darstellung von Kobaltfarben.

Arsensaures Kobaltoxydul. Darstellung. Wird aus einer Kobaltoxydullösung durch arsensaures Kali als rothes $3\,CoO \,.\, AsO_5 + 8\,HO$ gefällt; leichtlöslich in Salzsäure, Arsensäure, Salpetersäure und Ammoniak; wenig löslich in einer wäßrigen Lösung von Eisenvitriol.

Anwendung. Zu Kobaltfarben.

Kieselsaures Kobaltoxydul. Wird aus einer Kobaltoxydullösung durch kieselsaures Kali gefällt.

Anwendung. Dient als sehr geeignetes Präparat für die Porzellanmalerei und für sehr reinblaue Smalten. In Schweden erzeugt man dasselbe zu diesem Zwecke durch Anrühren gerösteter Kobaltsalze mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei, Glühen desselben im Flammofen, Auslaugen, Abscheidung des Eisenoxydes aus der Lösung durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Natron und Versetzen der Lösung mit kieselsaurem Kali. Letzteres wird bereitet durch fünf- bis sechsstündiges Schmelzen von 10 Th. Kali, 15 Th. feingepulvertem Flintenstein oder Sand und Kohle, Pulverisiren und Ausziehen mit Wasser. Die filtrirte Lösung ist farblos und hält sich gut an der Luft, wenn auf 5 bis 6 Th. Wasser 1 Th. des Glases kommt.

Kobaltfarben. Diese bestehen hauptsächlich aus Rinmann's Grün, Leydner Blau, Thenard's Blau, Cöruleum und Smalte.

Rinmann's Grün**) (Zinkoxyd-Kobaltoxydul, Kobaltgrün, Zinkgrün. — Darstellung. Man fällt nach Wagner***) aus einer Lösung von reinem Chlorkobalt, welche in 100 C. C. etwa 10 Grm. Kobaltoxydul enthält, durch kohlensaures Natron, wäscht aus, vermengt das kohlensaure Oxydulhydrat mit Zinkweiß zu einem röthlich violetten Brei, der nach dem Trocknen und anhaltenden Glühen eine um so intensiver grüne Masse bildet, je mehr Kobalt man genommen hat. Am besten nimmt man auf 9 bis 10 Th. Zinkweiß 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. Kobaltoxydul. Gleiche Aequivalente geben eine schmutzig grüne oder schwarze Masse. Bei niedrigerer Glühtemperatur entsteht eine reinere und glänzendere Farbe, wenn man aus einer Kobaltlösung phosphorsaures oder arsensaures Natron fällt und mit Zinkweiß mengt und vor dem Glühen etwas arsenige Säure zumischt. — Nach Leclair und Barruel, sowie nach Elsner*) werden 5 Th. Zinkoxyd mit 1 Th. trocknem schwefelsauren Kobaltoxydul und Wasser zu einem Brei angerieben, in einem Ofen getrocknet und 3 Stunden bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Das in kaltem Wasser aufgeweichte, durch Decantiren ausgewaschene und getrocknete Product ist dunkelgrün. 10 Th. Zinkoxyd und 1 Th. Kobaltvitriol geben grasgrüne und resp. 20 und 1 Th. hellgrasgrüne Farbe. — Auch kann man gleiche Theile arsenfreien Zinkvitriol und Kobaltvitriol mischen, mit kohlensaurem Natron fällen, auswaschen, trocknen und glühen, wobei eine dunkelgrüne Nüance erfolgt, während 2 bis 3 Th. Zinksalz und 1 Kobaltsalz eine schöne hellgrüne geben. — Die salpetersauren Salze von Zinkoxyd und Kobaltoxydul zur Trockne gedampft und der Rückstand stark geglüht, geben ebenfalls eine grüne Farbe. — Gentele**) empfiehlt auf 1 Th. Kobaltoxydul in Salzsäure gelöst 10 Th. Alaun und 50 bis 100 Th. Zinkoxyd, Trocknen des Ganzen und scharfes Glühen.

Eigenschaften. Das Kobaltgrün empfiehlt sich wegen seiner Beständigkeit und insofern es kein Arsen enthält, als Surrogat der arsenhaltigen Kupferfarben und ist billiger und oft schöner, als manche andere arsenfreie grüne Farben. Ammoniak entzieht demselben erst Zinkoxyd, dann löst sich die Kobaltzinkverbindung; Glasflüsse werden davon blau gefärbt. Wagner fand eine hellgrüne Sorte (a), sowie eine sehr schöne Nüance (b) zusammengesetzt aus:

	a.	b.
Zinkoxyd	88,040	71,93
Kobaltoxydul	11,662	19,15
Eisenoxyd	0,298	—
Phosphorsäure	—	8,23
Natron	—	0,69

Nach Bolley***) unterscheidet sich das Rinmann'sche Grün durch nachstehende Reactionen von anderen grünen Farben, wenn man sie mit Salzsäure und Aetznatronlauge behandelt und auf einem Platinblech mit oder ohne Löthrohr einäschert:

---

*) Dingler's Journ. 151, 393; Polyt. Centralbl. 1859, S. 737.

**) Dingler's Journ. 140, 282; Polyt. Centralbl. 1856, 697.

***) Wagner's Jahresber. 1861, S. 266.

*) Elsner, Chem.-techn. Mitth. 1862/3, S. 192.

**) Gentele, Farbenfabrikation. 1860, S. 264.

***) Bolley, Technisch-chemische Untersuchungen. 1865, S. 289.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farben.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1) **Rinmann's Grün.** Kobaltoxydul-Zinkoxyd.	Unverändert.	Desgl.	Desgl.	Nicht giftig, wenn arsenfrei.
2) **Grünes Ultramarin.** Aehnlich dem blauen zusammengesetzt.	Zerstört unter Entwicklung v. Schwefelwasserstoff.	Unverändert.	Rothbraune Färbung.	Nicht giftig.
3) **Guignet's Grün.** Wasserhaltiges Chromoxyd.	Grüne Lösung.	Unverändert.	Unverändert.	Nicht giftig.
4) **Grüne Kupferfarben.**				
a) **Bremer Grün** (lockere grünblaue Stücke). Kupferoxydhydrat, oft mit Gips vermischt.				
b) **Braunschweiger Grün** (lebhafter als das vorige und gemengt mit schweren Körpern.	Gelblich grüne Lösung und weißer Rückstand bei a und b.	Durch Kochen schwarz.	Wird unter grüner Flammenfärbung schwarz; Kupferreduction mit Soda auf Kohle.	Aetzammoniak giebt tiefblaue Lösungen u. essigsaure Dämpfe beim Kochen mit Salzsäure. Giftig.
c) **Grünspan,** basisch essigsaures Kupferoxyd.				
d) **Borsaures Kupferoxyd.**	Wie c.	Klare Lösung, schwarzer Rückstand.	Schmilzt, bleibt grün.	Giftig.
5) **Arsenikkupferfarben.**				
a) **Schwedisch Grün** (arsenigsaures Kupferoxyd).				
b) **Schweinfurter** oder **Englisch Grün** (arsenig-essigsaures Kupferoxyd). Syn. Original-, Patent-, Kaiser-, Roßlar-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Schweizer-, Würzburger-, Papagei-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Berg-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder Grün. Zuweilen mit Chromgelb: Basler-, Casseler-, Neuwieder Grün.	Gelbgrüne Lösung.	Wird bläulich, in der Wärme roth bis orangeroth oder gelb.	Schwarz, schmilzt (wenn rein), entwickelt Knoblauchgeruch und färbt den Flammensaum grün.	Sehr giftig; im Marsh'schen Apparat Arsenspiegel.
6) **Grünerde.** Kieselsaures Eisenoxydulоxyd mit Kali und Magnesia. Syn. Steingrün, cyprische, tyroler, böhmische, Veroneser Erde, französisches Grün.	Bräunlichgelbe Lösung beim Erwärmen.	Etwas dunkler.	Braunroth.	Nicht giftig.
7) **Grüner Zinnober.** Berlinerblau und Chromgelb. Syn. Oel-, Chrom-, Neapel-, Laubgrün 2c.	Blaugrüne Lösung unter Abscheidung weißer Krystalle.	Wird gelb.	Brauner oder gelber Rückstand.	Wenig giftig.
8) **Saftgrün.** Thonerdelack des Kreuzbeerenextracts. Syn. Blasen-, Kreuzbeeren-, See-, Chemischgrün.	Rothbraun.	Bräunlich grün.	Weiße Asche.	Nicht giftig.
9) **Quercitron- u. Gelbholzgrün.** Die organischen gelben Farbstofflösungen mit Kupfervitriol und Aetznatron niedergeschlagen.	Braungrüne Lösung, trübe.	Gelbe Lösung, schwarzer Rückstand.	Schwarze Asche; metallisches Kupfer auf Kohle mit Soda.	Giftig.

Thenard's Blau, Königs-, Kobalt-, Leydnerblau, Kobaltultramarin, Ultramarinkobalt (Thonerde-Kobaltoxydul).

Darstellung. Diese Farbe wurde zuerst von Wenzel in Freiberg, dann von Gahn in Fahlun und zum dritten Male von Thenard in Paris entdeckt. Ein Gemisch von eisenfreier Alaun- und Kobaltoxydulauflösung wird durch kohlensaures Natron gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag stark geglüht. Einfacher dampft man die Lösungen von 100 Th. Alaun und 5 bis 10 Th. Kobaltvitriol zur Trockne und glüht den Rückstand 7 bis 8 Stunden in einem Windofen heftig, bis die Schwefelsäure verflüchtigt ist. Durch Zusatz von geringen Mengen Zinkvitriol fällt die Farbe weniger röthlich, als himmelblau aus. Auch durch Glühen von 3 Th. Thonerdehydrat mit 1 Th. kohlensaurem Kobaltoxydul erhält man ein reines Blau.

Nach Louyet *) erhöht ein Zusatz von Phosphorsäure und Arsensäure oder arseniger Säure die Schönheit der Farbe wesentlich. Man mengt 12 bis 15 Vol. feuchte hydratische Thonerde mit 3 Vol. frisch gefälltem feuchten phosphorsauren oder arsensauren Kobaltoxydul, trocknet die Masse und erhitzt einige Zeit bei Rothglühhitze. Zeigt sich die Farbe grünlich, so rührt dies entweder von einem Eisengehalt oder der Einwirkung reducirender Gase auf das Kobaltsalz her. Man vermeidet letztere dadurch, daß man auf den Boden des Tiegels einige Procent Quecksilberoxyd thut und so eine Atmosphäre von Sauerstoffgas erhält.

Eigenschaften. Die Farbe kommt dem Ultra-

*) Erdmann's Journ. Bd. 47, S. 402.

marin im Aussehen sehr nahe, ist aber durchscheinend, deckt deshalb nicht so gut und erscheint bei künstlichem Lichte, wie die meisten blauen Kobaltfarben, schmutzig violett. Die Farbe, theurer als Ultramarin und für viele Fälle durch das künstliche Ultramarin entbehrlich gemacht, ist luft- und feuerbeständig und unterscheidet sich nach Bolley (l. c.) von anderen blauen Farben durch folgende Reactionen:

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farben.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1) Thenard's Blau (Kobaltoxydul-Thonerde). Syn. Kobaltultramarin, Ultramarinkobalt.	Unverändert.	Desgl.	Desgl.	Nur bei Arsengehalt giftig.
2) Ultramarin (Schwefelnatrium und kieselsaure Thonerde). Syn. Lasurblau, Azurblau, Outremère.	Zerstört unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.	Unverändert.	Verschwinden der Farbe.	Nicht giftig.
3) Smalte (von Kobaltoxydul gefärbte Glasmasse). Syn. Sächsisch-, Streu-, Königs-, Kaiserblau, Eschel, Sumpfeschel.	Wird beim Kochen grüngelb.	Unverändert.	Desgl.	Ritzt Glas; beinahe immer wegen Arsengehalts giftig.
4) Pariser- und Berlinerblau. a) Pariserblau (Eisencyanür-Cyanid, zuweilen kalihaltig). b) Berlinerblau (desgl. mit weißen Körpern verdünnt). Syn. Preußisch-, Sächsisch-, Erlanger-, Louisen-, Oel-, Neu-, Wasch-, Wasser-, Hortensienblau. c) Blaue Tinte (Eisencyanürcyanid in Oxalsäure gelöst), Blauliquor, Waschtinctur.	Beim Kochen grün und zuletzt gelb, im Wasser wieder blau werdend.	Entfärbt, bräunlicher Rückstand.	Rückstand, äußere Flamme roth gefärbt.	a zeigt Kupferglanz auf dem Bruche, beim Reiben verschwindend.
5) Bergblau. a) Natürliches. Kupferlasur, wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd. b) Künstliches, desgl., gewöhnlich mit Kalk gemengt. Syn. Mineral-, Englisches, Hamburger, Kalk-, Kupfer-, Kasseler, Neuwieder Blau.	Aufbrausen, gelbgrüne Lösung.	Wird beim Erwärmen schwarz.	Schwarzer Rückstand, grüne Flammenfärbung.	Tiefblaue Lösung mit Ammoniak.
6) Indigblau, als Wasserfarbe verwendet: a) als Indigcarmin (gereinigte Indigolösung in Schwefelsäure mit Kali gefällt), b) blaue Stärkemehltäfelchen, mit Indigo gefärbt als Wasch- oder Neublau, c) gelöster Indigo. Syn. Schwefelsaurer Indigo, Indigtinctur.	Betupft unverändert.	Gelbbraun, durch Säure wieder gebläut.	Zerstört; a mit starker Asche.	Löslich in Wasser, Salpetersäure entfärbt beim Erwärmen.
7) Flechtenblau. a) Lackmus. Gips oder Kalk, mit den blauen Farben mehrerer Flechten imprägnirt. b) Tournesol, Leinwandlappen, mit diesen Farben getränkt. c) Orseille oder Persio. Farbebrei, aus Flechten durch Fäulniß und Urinzusatz gewonnen.	Roth und theilweise gelöst.	Unverändert oder ins Bläuliche gezogen.	Zerstört, unter Zurücklassung der Beimengungen.	Etwas löslich in Wasser, ohne die tiefblaue Farbe des Indigos. Nicht giftig.
8) Blauholzblau (auf Buntpapieren).	Rothgelbe Flecken.	Violette Lösung.		Zerstört durch Chlorkalk.
9) Anilinblau.	Unverändert in verdünnter Säure.	Wird violett bis fleischfarben je nach der Nüance.	Wenig Asche.	Chlorkalk zerstört die Farbe allmälig, Chamäleonlösung mit Schwefelsäure entfärbt langsam.

Cöruleum *) (Kobaltoxydul-Zinnoxyd). Diese von dem englischen Hause Rowney u. Co. in den Handel gebrachte und für Oel- und Aquarellmalerei taugliche Farbe ist hellblau (schön zum Malen des hellen Himmels), ein wenig grünlich, erscheint bei Lampenlicht nicht violett, deckt gut, ohne körnig zu sein, verändert sich nicht im Sonnenlicht, an der Luft, in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur durch ätzende Alkalien und Säuren. In heißer Salzsäure mit hellblauer Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser violettroth; Salpetersäure löst das Kobalt unter Hinterlassung von weißem Zinnoxyd; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht, mit 4 Th. Wasser verdünnt zersetzt sie die Substanz theilweise. Essigsäure und Aetzkali

*) Dingler's Journ. 162, 44.

sind in der Siedhitze ohne Einwirkung. Die Farbe enthält:

Zinnoxyd	49,66
Kobaltoxydul	18,66
Gips und Kieselsäure	31,68

und entspricht der Formel:

$$3\,(SnO_2 . CoO) + SnO_2.$$

Phosphorsaures Kobaltoxydul - Zinkoxyd. Darstellung. Man setzt nach Gentele*) zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron erst Zinkvitriol, dann Kobaltvitriol und fügt von letzterem so viel hinzu, bis der anfangs grüne Niederschlag tief blau geworden. Phosphorsaures Natron muß im Ueberschuß bleiben und die überstehende Flüssigkeit roth sein. Der ausgewaschene, mit einem Stiche ins Röthliche versehene dunkelblaue Niederschlag wird beim Glühen rein blau und enthält bei 30° getrocknet:

Zinkoxyd	41,95
Kobaltoxydul	12,97
Phosphorsäure	33,25
Wasser	12,06

entsprechend der Formel

$$3\,(3\,ZnO . PO_5 + 3\,HO) + 3\,CoO . PO_5 + 3\,HO.$$

Ein sehr dunkles reines Blau enthielt als färbenden Bestandtheil 15,09 Kobaltoxydul und 18,24 Zinkoxyd, an Phosphorsäure gebunden und der Fluß war 26,85 Bleioxyd, 24,46 Kieselsäure und 1,24 Thonerde.

Eigenschaften. Diese Farbe, welche nach dem Aufbrennen auf der Glasur des Porzellans bald einen rein blauen, bald einen röthlichen smalteblauen Ton behält, wird in ihrer Auflösung in concentrirten Säuren nicht gefällt, sondern man erhält eine dunkelblaue, beim Verdünnen Kobaltoxydulhydrat absetzende Mischung. Zur Herstellung eines geeigneten Porzellanflusses nimmt man 2 Th. Sand mit Bleioxyd und 1 Th. Farbe, welche aus 42 Th. obiger Phosphate und 8 Th. reinem Kobaltoxydul gemischt ist.

Smalte**) (Blaufarbenglas). Zusammensetzung. Wie aus den unten stehenden Analysen hervorgeht, besteht die Smalte im Wesentlichen aus kieselsaurem Kali, blau gefärbt durch kieselsaures Kobaltoxydul-Kali, wahrscheinlich durch $CoO . 2\,SiO_3 + KO . 2\,SiO_3$. Unwesentliche Bestandtheile sind: Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul und andere Metalloxyde, auch Kohlensäure, Arsensäure und Wasser. Man wählt ein reines Kaliglas, da ein natron- und kalkhaltiges weniger schöne Farben giebt; doch wenden manche Fabrikanten auch Soda mit an. Wegen des Mangels an Kalk ist das Glas trotz seiner hohen Silicirung (der Sauerstoff der Kieselsäure beträgt das 4- bis 7-fache von dem der Basen) von Wasser angreifbar und führt beim Schlämmen zu unerwünschten Zwischenproducten (Eschel).

Ein Gehalt von 0,75 bis 1,25 Proc. Wasserglas ertheilt der Smalte die bei ihrer Verwendung nützliche Eigenschaft, sich ballen zu lassen und längere Zeit im Wasser suspendirt zu bleiben.

Die Zusammensetzung einiger Smaltesorten ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselsäure	70,86	66,20	72,12	56,40	58,25
Thonerde	0,43	8,64	1,80	3,50	2,75
Eisenoxydul	0,24	1,36	1,40	4,10	7,15
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95	16,00	6,40
Nickeloxydul	—	—	Spr.	—	4,25
Bleioxydul	—	—	—	4,70	6,10
Kalkerde	—	—	1,92	1,60	2,40
Kali }	21,41	16,31	20,04	13,20	12,30
Natron }				—	—
Arsensäure	Spr.	—	0,078	Spr.	Deutliche Menge
Kohlensäure }	0,57	0,25	0,460	—	—
Wasser }		0,67	Spr.	—	—

a Modumer höhere Couleur nach Ludwig. b Deutsche hohe Eschel nach demselben. c Deutsche grobe blasse Couleur. d Azurblau der besten Qualität nach Rivot. e Mindere Qualität nach Demselben.

Eigenschaften. Gute Smalte hat gleich dicke Körner von mehr oder weniger reiner himmelblauer Farbe, welche lieber mit einem Stiche ins Grünliche, als ins Röthliche oder Violette gesehen wird. Salz- und Salpetersäure greifen das Silicat wenig an und geben beim Kochen mit ersterer eine gelbgrüne Lösung, dagegen Schwefelsäure weit stärker, wenn dasselbe fein gepulvert ist. Aetzalkalilösungen sind ohne Einfluß. Durch Glühen mit 2 Th. Aetzkalk oder Aetzalkalien oder mit 3 Th. Soda wird die Smalte aufgeschlossen und durch Salzsäure völlig zersetzbar. Wegen des Mangels an Kalkerde und des Gehalts an Wasserglas ist die Smalte nicht wasserbeständig, und es entstehen in Folge dessen bei dem nicht zu umgehenden Schlämmen derselben im Großen vom Wasser angegriffene halbaufgelöste Gläser von hellerer, mehr oder weniger ins Schmutziggrüne ziehender Farbe (Eschel). Bei höherem Wasserglasgehalte entsteht ein trübes, unansehnliches, in Wasser löslicheres, Gries und Knötchen bildendes Glas. Wird gute Smalte dem Einflusse des Wassers zu lange ausgesetzt, so wird sie sandig und verliert in Folge der Ausziehung des Wasserglases ihre hygroskopischen Eigenschaften.

Prüfung der Smalte. Diese kann sich erstrecken auf die Untersuchung auf:

1) Gries, welchen man beim Streichen derselben mit dem Finger über glattes Papier bemerkt.

2) Gleichmäßigkeit des Korns, indem man etwas Farbe in ein großes Spitzglas thut, Wasser aufgießt, tüchtig umrührt und zusieht, ob sich gröberes Korn rascher zu Boden setzt und feineres länger suspendirt bleibt.

*) Dingler's Journ. 162, 43; Polyt. Centralbl. 1861, S. 491.

**) Mayer, Ueber Smaltefabrikation, Frankfurt 1820; Smaltegewinnung in den Blaufarbenwerken des Erzgebirges, Tomlinson im Pharmaceutischen Journ. Bd. 101, S. 503; Schreiber, Vorrichtung zum Separiren von Escheln in Karsten's Archiv, 2. R., Bd. 14, S. 123; Ueber Modums Blaufarbenwerk, Robert in Karsten's Archiv, 1. R., Bd. 21, S. 207; Ludwig in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 51, S. 129; Arsengehalt verschiedener Smaltesorten in Dingler's Journ. 97, 73.

3) Verfälschung mit anderen Stoffen, z. B. mit Ultramarin, Thon, Gips rc. Eine solche läßt sich bei der vorigen Probe mit wahrnehmen, besonders aber noch dadurch, wenn man von dem der Probe ähnlichsten Grundmuster (s. unten) eine Probe nimmt und beide mit gleich viel Wasser aufspült. Man erkennt dann an der Farbe die Art der Verfälschung. Von der Unterscheidung der Smalte von anderen blauen Farben war S. 939 die Rede.

4) Intensität (Dicke) der Farbe. Diese hängt hauptsächlich von dem Kobaltoxydulgehalt (gewöhnlich 8 bis 18 Proc.) und der Feinheit des Korns ab, indem grobkörnigere Sorten tiefer schattirt sind, als feinkörnige. 1 Th. Kobaltoxydul färbt noch 250 Th. Glas deutlich blau. Die dunkleren Gläser haben bei stärkerem lichtbrechenden Vermögen ein größeres specifisches Gewicht (2,860 bis 2,602), welches durch einen Bleioxydgehalt noch zu erhöhen ist.

Als Richtschnur bei Darstellung und Vergleichung der Smaltesorten von bestimmter Farbenintensität hat man auf jedem Blaufarbenwerke Grundmuster, die, wenn auch wieder jede Fabrik ihre eigene Scala besitzt, im Allgemeinen durch folgende Signaturen bezeichnet werden:

a) Hinsichtlich des Kobaltgehalts und des Korns beziehen sich die Buchstaben F, M und O auf den Kobaltgehalt, C, CB und E auf das Korn, wonach z. B. bezeichnet: FC feine Couleur, FCB feine böhmische Couleur, FE feine Eschel, MC mittelfeine Couleur, MCB mittelfeine böhmische Couleur und ME mittelfeine Eschel; OC ordinäre Couleur, OCB ordinäre böhmische Couleur und OE ordinäre Eschel. Mehrere F bezeichnen einen größeren Kobaltgehalt, z. B. FFFFC, FFE, während man bei kobaltärmeren Sorten, als OC, Zahlen als Exponenten hinter dieses Zeichen schreibt, z. B. OC^3, OE^4, was heißen soll, daß diese Sorte $1/3$ und $1/4$ des Kobaltgehalts von OC und OE besitzen.

b) In Betreff der Größe und Form des Korns unterscheidet man: Streublau oder Streusand (der Inhalt des ersten Schlämmfasses, welcher nochmals gemahlen und geschlämmt wird, während der Absatz aus dem zweiten und dritten Schlämmfasse die verkäufliche Smalte liefert, deren dunkelste Sorte Königs- oder Azurblau heißt), die gröbste Sorte von ungleichachsigem spießigen Korne von 1,3 bis 4 M.-M. Durchmesser, splittrigen Bruchflächen, scharfen Ecken und Kanten. H (hoch), scharfeckige, splittrige, jedoch mehr gleichachsige Stückchen von $2\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ M.-M. Dicke. B (böhmisch), scharfeckige Körner von 1 bis 0,5 M.-M. Durchmesser. Cf (Couleur fondamentale, Grundmuster) von polyedrischem, stumpfkantigem Korn von 0,66 bis 0,5 bis 0,08 M.-M. Durchmesser; E (Eschel), die feinkörnigsten Smalten mit rundlichem Korn, und zwar haben die dunkleren, aus tiefer gefärbten Gläsern erhaltenen ein Korn von 0,71 bis 0,166 und die blasseren von 0,033 bis 0,02 M.-M. Stärke. Die Eschel aus dem vierten Schlämmfasse sind verkäuflich, die aus den folgenden Sümpfen (Sumpfeschel) kommen wieder zum Schmelzen, desgleichen Halbproducte (z. B. Randglas), wenn sie trübe und von Nickeloxydul zu violett gefärbt sind, sonst werden sie zu schlechten violetten Gläsern gemahlen. Ein Korn einer H-Sorte hält 6 bis 7 Cf und bis 150 E Körner. Behuf Vergleichung (das Aufsmusterlegen) einer Smaltesorte mit dem Grundmuster einer Fabrik, dem Korn und der Farbe nach, streicht man von dem Grundmuster etwas auf einem Brette mit einem Messer eben, thut darauf eine erbsengroße Partie des zu vergleichenden Musters und drückt dieses in das Grundmuster ein, wo ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct von der Sonne beschienenen Zimmer im reflectirten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem gewählten Grundmuster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Ist dies der Fall, so macht man noch dadurch einen bestätigenden Versuch, daß man in die zu untersuchende Probe von dem Grundmuster etwas eindrückt, wo dann dasselbe Verhalten wieder eintreten muß. Das Korn wird dabei mit einer guten Loupe untersucht. Da dieselbe Smaltesorte feucht dunkler erscheint, als trocken, so müssen Muster und Probe vor Anstellung des Versuchs 6 bis 8 Stunden an einem etwas feuchten Orte offen neben einander stehen.

5) Farbenton oder Schönheit der Farbe. Im Allgemeinen sind die dunkleren Sorten reiner und schöner im Ton, als die schwächer gefärbten, namentlich die Eschel, sie müßten denn aus sehr sattgefärbten reinen Gläsern erfolgt sein. Bei dem oben beschriebenen Aufsmusterlegen erkennt man die Schönheit der Farbe. Auf diese influiren besonders gewisse Metalloxyde. Nickeloxydul, die schädlichste Beimengung, macht das Smalteglas in der Hitze violett, unter der Abkühlung bräunlich und bei sehr geringer Menge ertheilt es demselben einen ungern gesehenen Stich ins Röthliche. Eisenoxydul färbt in geringen Mengen grünlich, Eisenoxyd dagegen nur wenig und erst bei einem größeren Gehalte unter der Abkühlung grünlich, indem das Gelb des oxydirten Eisens und das Blau des Kobalts Grün giebt. Durch einen Zusatz von arseniger Säure beim Smalteglasschmelzen sucht man das Oxydul in Oxyd überzuführen, z. B. bei manchen Erdkobalten. Blei- und Wismuthoxyd verhalten sich ähnlich wie Eisenoxyd. Manganoxydul ist nicht schädlich, wohl aber das violette Farben hervorbringende Manganoxyd. Kommen Mangan- und Eisenoxydul zusammen vor, so hebt sich deren färbende Kraft gegenseitig auf. Kupferoxyd färbt in größerer Menge grün, das Kupferoxydul roth. Kalkerde, Thonerde und Natron drücken die Nüance der Farbe herab.

Man verwendet nun zur Smaltebereitung entweder Substanzen, welche das Kobalt im oxydischen Zustande enthalten (Erdkobalte, phosphorsaures und kieselsaures Kobaltoxydul, künstlich dargestellte Oxyde, salpetrigsaures Kobaltoxydkali rc.) oder, wie gewöhnlich, arsenicirte und geschwefelte Erze (Speis- und Glanzkobalt), welche dann zur Erzeugung von Kobaltoxydul einer Röstung bedürfen. Sind, wie dies meist der Fall, neben dem Kobalt noch andere Metalle im Erze vorhanden (namentlich Nickel, Eisen, Kupfer, Wismuth, Silber rc.), so oxydiren sich bei vollständiger Röstung auch diese, gehen ins Smalteglas und verderben dessen Farbe. Es

kommt dann in solchem Falle darauf an, die Röstung so zu leiten, daß sich hauptsächlich nur Kobalt oxydirt, die übrigen Metalle aber an Arsen und Schwefel gebunden bleiben und sich beim Smalteglasschmelzen als Arsenmetalle (Kobaltspeise) mit mehr oder weniger Schwefelmetall gemengt ausscheiden, während sich das Kobaltoxydul im Glase auflöst. Da sich beim Rösten der genannten Arsen- und Schwefelmetalle zuerst Kobalt und ein Theil Eisen und Wismuth sich früher oxydirt, als Kupfer und Nickel, so darf man kupfer- und nickelhaltige Erze nicht zu stark rösten, damit hinreichend Arsen zurückbleibt, um das Nickel und Kupfer in eine Speise zu führen. Dies wird noch dadurch befördert, daß die leichter oxydabeln Metalle (Kobalt, Eisen) durch den Sauerstoff der beim Rösten etwa gebildeten leichter reducirbaren (Nickel, Kupfer, Silber) oxydirt werden und letztere in die Speise gehen. Nöthigenfalls giebt man beim Smalteschmelzen einen Zusatz von metallischem Arsen, welches ebenfalls schädlich färbende Oxyde (Nickel, Kupfer) reducirt und mit den hergestellten Metallen sich verbindet. Bei zu schwacher Röstung wird die Speise kobaltreicher, wo man dann vor der Anwesenheit von Nickeloxyd in der Smalte sicher sein kann, indem sich Arsenkobalt und Nickeloxydul in Arsennickel und Kobaltoxydul umsetzen. Nickel- und kupferfreie eisenhaltige Erze röstet man möglichst vollständig ab, weil das dann gebildete Eisenoxyd wenig schadet, desgleichen ganz reine Kobalterze.

Der Gehalt der abgeschiedenen Speise an Nickel, Kupfer, Silber und Wismuth ist bei der Werthbestimmung des Erzes in Rücksicht zu ziehen.

Die Kobaltspeisen der Blaufarbenwerke bestehen hauptsächlich aus $(Ni.Co)_3 As$, seltener $(Ni.Co)_4 As$ und $(Ni.Co)_5 As$ und enthalten bisweilen metallisches Wismuth eingemengt, sowie $Fe_n As$ und AgS, seltener $Cu_2 S$, wie nachstehende Analysen erweisen:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Nickel	52,63	52,73	20,94	43,25	36,2	40,50	—	—	—
Arsen	40,47	44,00	38,60	35,32	29,9	17,50	36,02	35,20	43,43
Eisen	2,72	Spr.	Spr.	0,97	1,1	2,10	10,05	23,15	5,71
Kupfer	1,61	Spr.	0,67	1,57	1,5	—	0,86	8,90	3,73
Kobalt	Spr.	—	35,82	3,26	1,3	5,02	53,71	31,35	39,85
Wismuth	—	—	—	13,18	21,5	32,10	—	—	—
Silber	—	—	—	—	—	0,224	—	—	—
Mangan	—	—	—	—	—	—	—	—	7,30
Schwefel	--	1,65	4,47	2,18	6,9	1,0	0,16	0,50	0,28

a Von Schwarzenfels nach Wille, im Wesentlichen $Ni_3 As$. b Von Curhafen, in Quadratoctaedern krystallisirt nach Wöhler. c Vom Blaufarbenwerk zu Horst nach Schnabel. d Sächsische Speise nach Schneider = $Ni_2 As$. e Böhmische Speise nach Anthon. f Von Oberschlema nach Lampadius. g und h vom Concentrationsschmelzen armer Kobalterze von Modum nach Scheerer und Francis, erstere in Prismen, letztere in Tafeln krystallisirt. i Modumer Speise nach Castanjen und Winkler = $Co_3 As$ oder mit Berücksichtigung des Gehalts an Schwefelkupfer = $14 Co_3 As + Cu_6 S$.

Bei einem größeren Kobaltgehalt wird die Speise wohl im theilweise gerösteten Zustande zum Smalteglasschmelzen verwendet, sonst aber auf andere nutzbare Metalle (Nickel, Silber, Wismuth, Kupfer) weiter verarbeitet.

Smalteproben. Dieselben werden im Kleinen angestellt, entweder um die tingirende Kraft eines Probegutes zu ermitteln oder den Röstgrad zu erfahren, welcher dem Erz behuf Erzielung eines reinen Farbentons gegeben werden muß, oder wie viel von einem bereits gekannten Probirgut allein oder im Gemenge mit anderen Kobalterzen zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennüance zu erzielen. Man kann aber aus dem Ergebnisse der Probe im Kleinen nicht immer gleich sicher auf die Erfolge im Großen schließen, weil namentlich die Röstung in beiden Fällen nicht gleichartig geleitet werden kann.

Man wägt je nach der Reichhaltigkeit des Erzes 25 bis 100 Probirpfund (1 Ctnr. = 100 Pfd. = 3,75 Grm.) mehrmals ab, läßt eine Probe ungeröstet und röstet die anderen jede verschieden lang, z. B. die erste Probe 1/4 Stunde und die folgenden immer 10 bis 15 Minuten länger. Jede Röstpost wird in zwei Theile getheilt und der eine mit Flüssen auf die Reinheit und der andere damit auf die Intensität der Farbe untersucht.

Behuf der Probe auf den Farbenton mengt man jede Probe mit dem dreifachen Gewicht eisen- und manganfreien Quarzpulvers und so viel gereinigter Potasche, als die Hälfte des Gewichts von Erz und Quarz beträgt, schmilzt das Gemenge in einem weißen Thontiegel (Bd. I. S. 864, Fig. 191 *a*) in der gelbrothglühenden Muffel (Bd. I. S. 864, Fig. 193) während 4 Stunden und länger zu einem vollständig geflossenen homogenen Glase, zwickt von demselben im flüssigen Zustande mit einer Zange etwas heraus, kühlt in Wasser ab, zerstößt die getrocknete Masse in einem blanken Stahlmörser, um eckige Körner zu erhalten (zerriebene Smalte erscheint leicht schmutzig), siebt das Feine auf Papier ab und beurtheilt ohne Rücksicht auf die Intensität, bei welchem Röstgrad der schönste Farbenton erfolgt. Wie bereits bemerkt, läßt sich derselbe bei minder gefärbten Gläsern schärfer erkennen, als bei dunkleren.

Bei der Probe auf die Intensität der Farbe wird das Röstgut mit verschiedenen Mengen Quarz (z. B. dem 1- bis 10-fachen) und der Hälfte von beiden Potasche auf homogenes Kobaltglas in vorhinniger Weise geschmolzen. Bei 1- bis 2-sandigen Proben nimmt man gewöhnlich 50 Pfd., bei mehrsandigen nur 25 Pfd. Röstgut, damit der Tiegel nicht zu voll wird. Das Erz ist um so werthvoller, je mehr Sand es zur

Hervorbringung einer bestimmten Farbenintensität bedarf. Zu viel Sand erschwert das Schmelzen, zu viel Kali liefert eine schmierige Farbe. Wie vorhin angegeben, nimmt man eine Zwickprobe, zerstößt, siebt oder schlämmt dieselbe und legt sie dann, unter Berücksichtigung ihres Feuchtigkeitsgehalts, aufs Muster (S. 944).

Es gehört ein sehr geübtes Auge und eine erfahrene Hand dazu, der Zwickprobe durch obige Zubereitung gleiche Korngröße mit dem vorliegenden Muster zu geben, da die Intensität der Farbe mit dem Gröberwerden zunimmt.

Fällt die Probe gegen das Muster zu licht aus, so muß sie mit einer größeren Erzmenge wiederholt werden und umgekehrt, und das dann erhaltene Resultat dient beim Schmelzen im Großen zum Anhalten. Trifft man dabei das Farbenmuster nicht ganz genau, was aus S. 945 angegebenen Gründen seine Schwierigkeiten hat, so hilft man sich durch das Versetzen des Productes mit helleren oder dunkleren Sorten gleicher Korngröße.

Darstellung der Smalte. Hierbei kommen folgende Operationen vor:

1) Beschicken. Als Beschickungsmaterialien kommen zur Anwendung:

a) Kobaltoxydulhaltige Substanzen, seltener in Gestalt von reineren Kobaltpräparaten (Kobaltoxyde, salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali, kieselsaures und phosphorsaures Kobaltoxydul ꝛc.) und oxydischen Kobalterzen (Erdkobalten), als in Gestalt von geröstetem Speis- und Glanzkobalt.

Zwischenproducte von der Smaltebereitung (Sumpfeschel, Randglas) ersetzen letztere theilweise und zuweilen werden auch kobalthaltige geröstete Kobaltspeisen verwendet. Auch kommt wohl das nach Kleinschmidt's Methode (S. 930) erzeugte Kobaltsilicat zur Verwendung. Da sich dasselbe etwas schwer im Smaltesatze löst, kann man es zuerst mit gleichen Theilen desselben zusammenschmelzen, wobei sich etwa eingemengtes Arsen- oder Schwefelmetall absetzt. Aus dem so erhaltenen Glase läßt sich dann nach dem Zerkleinern und Mischen durch Musterschmelzen oder Proben auf Kobalt stets eine Smalte von derselben Farbe hervorbringen. Speis- und Glanzkobalt werden einer sorgfältigen Handscheidung behuf Aushaltung der Stufferze unterworfen, das Uebrige dann zerkleinert und durch nasse Aufbereitung zu Schliech gezogen.

Bei einem Gehalt an metallischem Wismuth (siehe dieses) werden die Erze vor der Röstung einer Saigerung unterworfen.

Das Rösten wird je nach der Reinheit der Erze bald schwächer, bald stärker getrieben (S. 944) und dabei meist arsenige Säure als Nebenproduct gewonnen (Bd. I. S. 646). Des größeren Brennmaterialverbrauchs wegen bedient man sich seltener der Muffelflammöfen (Bd. I. S. 658), als gewöhnlicher Flammöfen mit Condensationsvorrichtungen für die arsenige Säure, meist in Gestalt langgezogener Zickzackcanäle. Einen sächsischen Flammofen für Holzfeuerung zeigen Fig. 1033 u. 1034. *a* Rauhgemäuer, *b* Kreuzabzug. *c* Heerd, im weiten Theil 7 Fuß, vorn 27 Zoll breit und 8 Fuß lang. *d* Schürloch, 16 Zoll breit. *e* Rost, 6 Fuß lang und 18 Zoll breit und 14 Zoll unter

Fig. 1033.

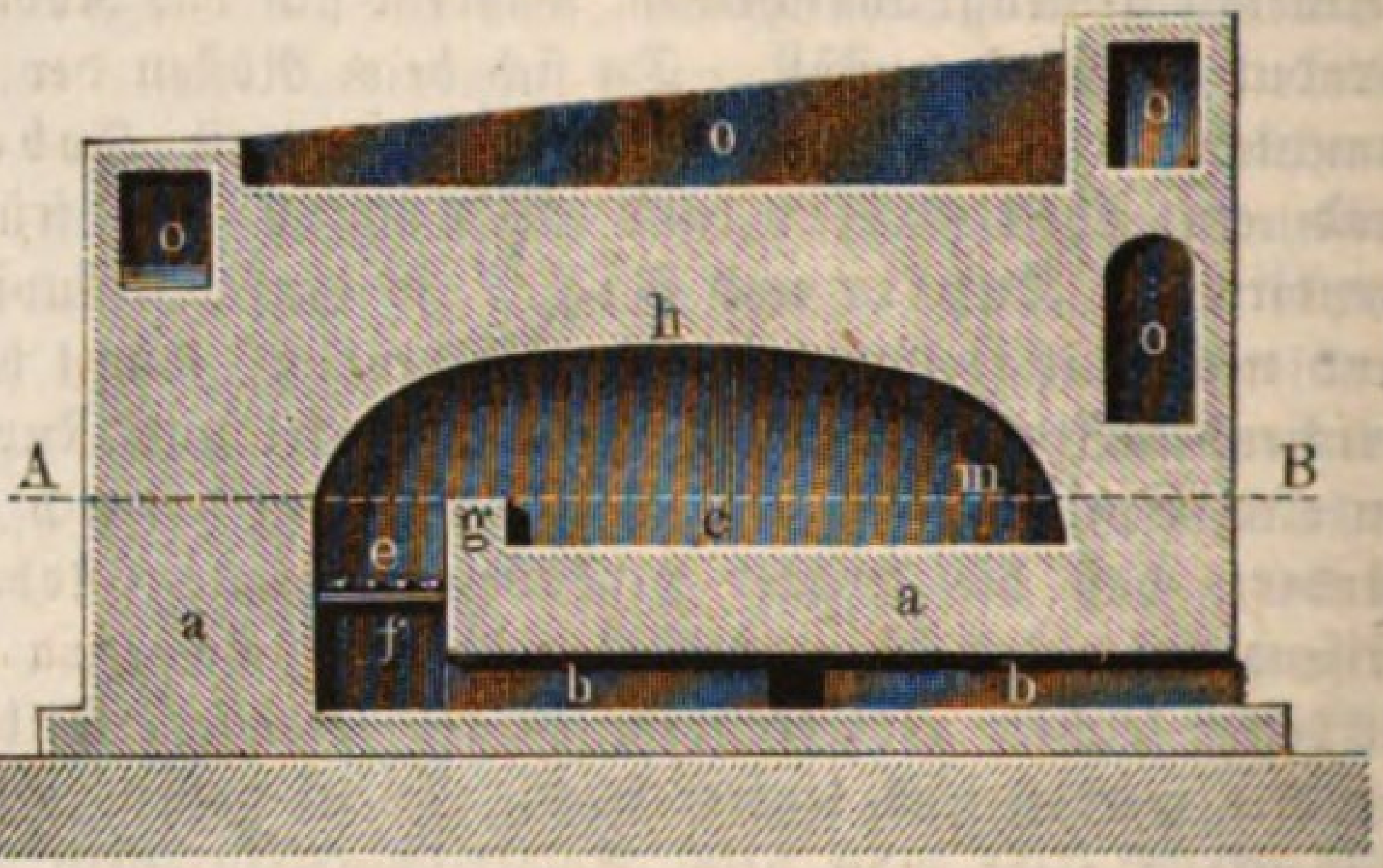
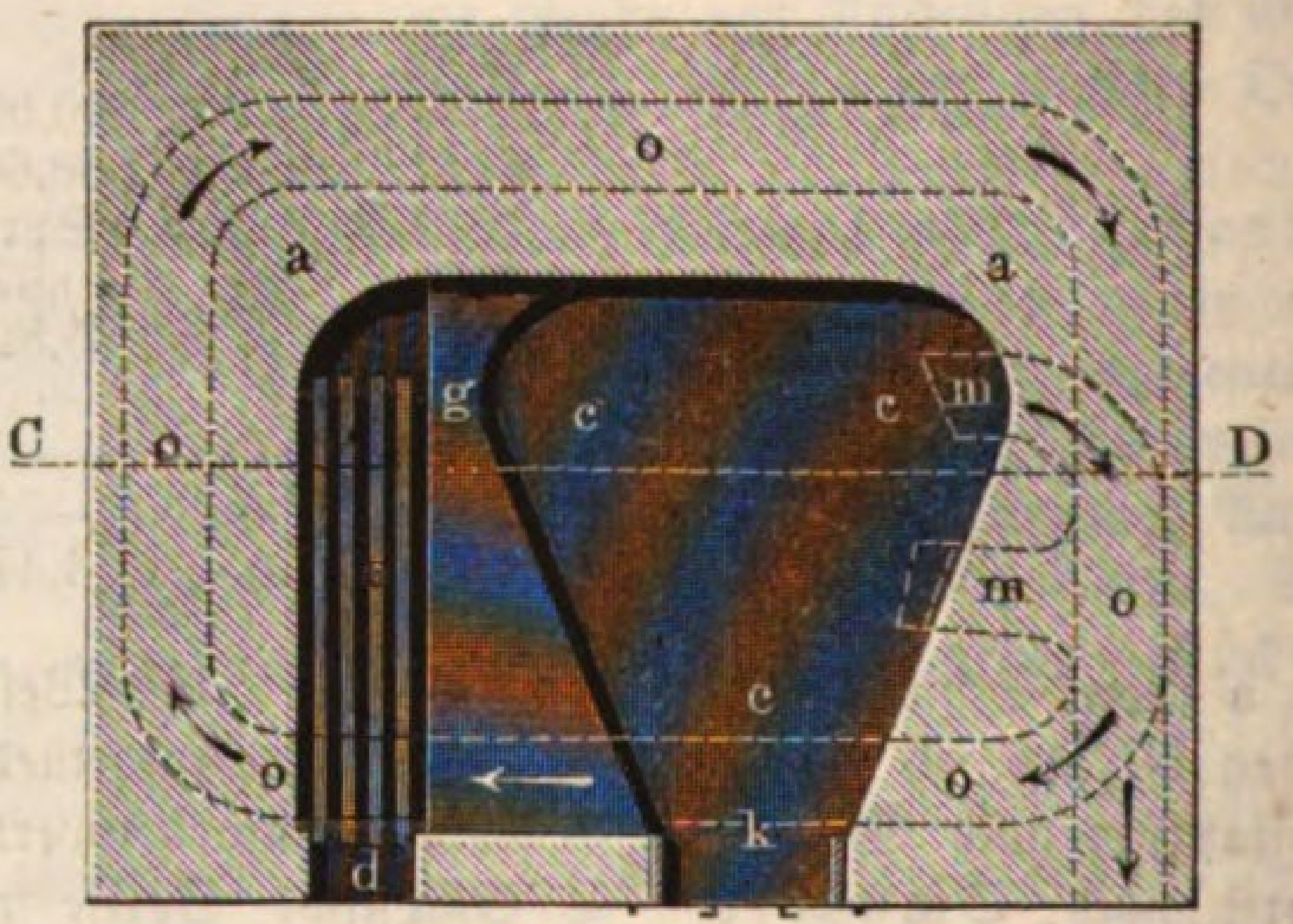


Fig. 1034.



der Feuerbrücke. *f* Aschenfall, 18 Zoll breit. *g* Feuerbrücke. *h* Gewölbe. *k* Arbeitsthür, 27 Zoll breit. *m* Füchse, welche Flamme und flüchtige Röstproducte in Canäle *o* von 14 Zoll Breite und 18 Zoll Höhe und aus diesen in die Gichtfänge führen. Ein solcher Heerd faßt Posten von 3 bis 5 Ctnr. Zweckmäßig kann man sich auch der Gasflammöfen (Bd. I. S. 660) bedienen.

Zu Modum in Norwegen erhielt man von der Aufbereitung der Skutteruder Speis- und Glanzkobalte folgende Schliechsorten, deren relativer Kobaltgehalt durch Nummern ausgedrückt wird:

Reicherzschliech Nr. 1, 2, 3 und 4, meist von Stufferzen; ord. Erz- oder Malmschliech Nr. 1 bis 4; Guulerzschliech Nr. 1 bis 4, besonders eisenkieshaltig; ord. Erzschliech Nr. 1 bis 4, kupferhaltig; Reicherzschliech Nr. 1 bis 4, kupferhaltig. Der Röstofen hat einen 12 Fuß langen und 15 Fuß breiten Heerd mit 18 Zoll darüber liegendem Gewölbe. 100 Ctnr. Schliech wurden in durchschnittlich 16 Stunden bei einem Aufwande von 30 bis 38 Klaftern Fichtenholz à 144 Cubikfuß abgeröstet. Da man nur die ordinären Erzschlieche todtröstet, so sind die kupferhaltigen ordinären Schlieche reicher, als die ordinären Erzschlieche, und die kupferhaltigen Reicherz- und Guulschlieche sind nach dem Reicherzschlieche die reichsten. Aus dem Röstverlust, der 15,7 bis 34,8 Proc. beträgt, läßt sich auf den Kobaltgehalt schließen.

Zur Erzeugung tiefblauer Gläser mittelst eines armen

Kobaltschliech es nahm man zu Modum eine sogenannte Concentration des Kobaltoxydes in der Weise vor, daß man ordinäre und kupferhaltige Schlieche viel schwächer als gewöhnlich röstet, dieselben mit Glasscherben, Kohlenstaub und Potasche im Smalteofen schmilzt, die entstandene flüssige Schlacke zu verschiedenen Malen theilweise abschöpft und frischen Schliech nachsetzt, bis der sich bildende Metallregulus die gewünschte Größe erreicht hat. Hierbei werden hauptsächlich Eisenoxydul und Kupferoxyd verschlackt und das durch Kohle reducirte Kobalt in der Speise angereichert. Bei zu starker Röstung oder bei Mangel an Reductionsmitteln verschlackt sich auch viel Kobaltoxydul und man setzt dann solche blau gefärbten Schlacken einem Smalteglase von minderer Beschaffenheit zu. Der angereicherte Kobaltspeisekönig wird zerkleint und geröstet zur Smaltefabrikation verwendet.

Zu Hasserode am Harze werden sächsische und siegener aufbereitete Kobalterze in Quantitäten von 3 bis 5 Ctnrn. in einem Calcinirofen geröstet, dessen Heerd aus $1/4$ Zoll starken Eisenblechen mit 3 Zoll hohen Rändern besteht. Die gebildete arsenige Säure tritt mit den Feuergasen durch Abzugscanäle, welche rings um den Röstraum führen, in einen langen geschlängelten Condensationscanal.

Man hat auch wohl das Kobaltoxydul in Salpetersäure gelöst und die Lösung dem Glassatze beigemischt.

b) Kieselerde in Gestalt eines reinen Quarzes oder Feuersteins, den man in freien Haufen von mehreren hundert Centnern brennt, heiß in Wasser ablöscht und unter Stampfen mit Schuhen von hartem Gestein, nicht von Eisen pocht. Das geschlämmte Quarzpulver, Sand, wird getrocknet und geglüht und man erleidet bei diesen Operationen an 30 Proc. Verlust vom rohen Quarz.

c) Potasche in gereinigtem calcinirten Zustande, damit durch dieselbe nicht Kalk und Magnesia in die Beschickung kommen, welche dem Glanze und der Reinheit des Glases schaden.

d) Glasscherben verwendet man zuweilen, um eine übrigens wohlgeordnete Beschickung zu verdünnen.

e) Arsenige Säure und metallisches Arsen. Erstere trägt zur höheren Oxydation schädlich wirkender Oxyde (Eisen) bei (S. 945), letzteres befördert die Speisebildung und macht dadurch störende Oxyde (Nickel) ebenfalls unschädlich (S. 945). Auch erhöht ein solcher Zusatz die Lebhaftigkeit der Farbe, macht sie aber schwer.

Die Modumer Erze bedürfen wegen ihrer Reinheit keines Arsenzusatzes und geben deshalb wegen ihrer Leichtigkeit besonders gesuchte Gläser.

f) Eisenoxyd und Ziegelmehl, zur Herstellung eines aufgegebenen bestimmten Musters.

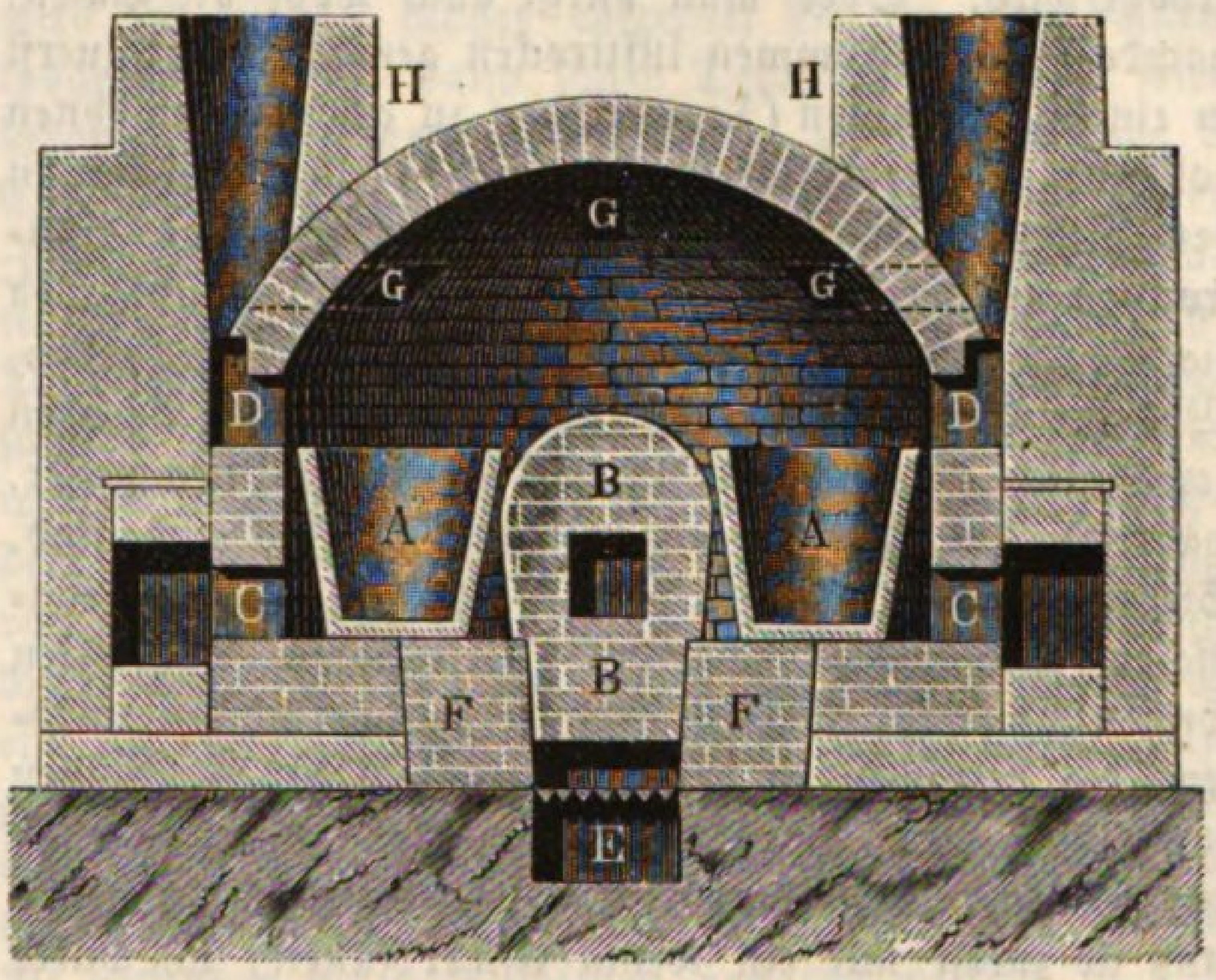
Zuweilen enthalten blaue Gläser, welche gerade nicht als Smalte verwendet werden sollen, Zusätze von Kalk und Soda. Stein*) giebt in dieser Beziehung nachstehende Sätze an:

*) Stein, Die Glasfabrikation. Braunschweig 1862.

Sand	50	100	100
Soda	16½	—	—
Kreide	10	—	—
Potasche	—	35	50
Borax	—	10	—
Aetzkalk	—	—	6
Kobaltoxyd	—	4	1
Zaffer	5	—	—
Mennige	—	150	—

2) Schmelzen der Beschickung. Die in einem Holzkasten gemengte, getrocknete und in einem Nebenofen schwach geglühte Beschickung wird gewöhnlich in die glühenden Häfen eines Schmelzofens von der Construction der Glasschmelzöfen (Bd. II. S. 1319) eingetragen, nur befindet sich in dem Gemäuer im Niveau der Feuerbrücke vor jedem Hafen ein Loch, um verzetteltes Glas aus dem Ofen nehmen und die Speise aus dem Hafen unten durch das sogenannte Speiseloch abstechen zu können. Fig. 1035 stellt einen solchen Smalteofen dar.

Fig. 1035.



Die Oeffnung B (oder das während der Schmelzung vermauerte Aufbrechloch) dient dazu, um die zur Schmelzung des Smalteglassatzes bestimmten Glashäfen AA aufzunehmen, welche am Boden eine während des Schmelzens durch einen Thonpfropf verschlossene Oeffnung oder das Speiseloch führen, aus welchem von Zeit zu Zeit durch Herausnehmen des Thonpfropfs und mit Hülfe des in der Vorderwand befindlichen und dem Speiseloche gerade gegenüber angebrachten Knieloches C die Speise abgelassen wird. Dieses Knieloch dient ferner auch dazu, um sogenanntes Heerdglas zu entfernen, und ist ebenso wie die Oeffnung B während der Schmelzung durch Mauerwerk verschlossen. Ueber dem Knieloche befindet sich die Arbeitsöffnung D, welche sowohl zum Beschicken der Häfen mit dem Smalteglassatze, als auch zum Ausschöpfen des geschmolzenen Glases dient und endlich das während der Schmelzung erforderliche Umrühren der schmelzenden Glasmasse gestattet. Die zum Schmelzen des Glassatzes nöthige heiße Flamme wird durch das auf den Rost E gelegte Brennmaterial (Steinkohlen oder Holz) geliefert, geht dann durch den Raum FF (Pipe genannt), welcher von den die Häfen tragenden Bänken

gebildet wird, in die Höhe und umspielt die Häfen durch das reverberirende Gewölbe des Ofens, bis sie endlich durch die Oeffnungen *GGG* in den kurzen Schornstein entweicht.

Die zum Schmelzen des Smaltesatzes benutzten Häfen dürfen bei der hohen Temperatur, welcher sie ausgesetzt werden, weder bersten noch verglasen, weshalb man einen feuerbeständigen Thon, der keinen Kalk führt, mit einer passenden Menge Cement gemischt, als Material wählen muß. Am zweckmäßigsten verfertigt man diese Schmelztiegel (oder Häfen), welche die Form eines abgestutzten Kegels haben, aus einer Mischung von 2 Th. Thon und 1 Th. Cement. Diese Mischung wird in einem Troge mit ein wenig Wasser zu einem gleichförmigen Teige (oder Paste) angeknetet, so daß die Masse zum Formen der Tiegel dick genug ist. Nachdem diese geformt sind, werden sie zuerst an der Luft getrocknet und dann in einer Art Backofen mit Gewölbe bei allmälig steigender Wärme 5 bis 6 Tage lang geglüht, bis endlich die Temperatur bis zur Weißglühhitze erhöht wird. Oder man pflegt auch wohl die Häfen, nachdem sie vollkommen lufttrocken gemacht sind, zuerst in einem Nebenofen (Temperofen) zu glühen, um ihnen vollends die Feuchtigkeit zu entziehen, und alsdann in den Schmelzofen zu bringen. Das gehörige Austrocknen an der Luft ist aber durchaus nothwendig, da die Tiegel sonst im Ofen leicht zerreißen oder bersten. Was die Größe der Tiegel anbetrifft, so halten sie oben gewöhnlich 18 Zoll und unten 14 Zoll im Durchmesser, während die Wandungen meistens 2 Zoll dick sind. Sie fassen etwa 84 Pfd. des Glassatzes und die englischen aus Stourbridgethon verfertigten Glashäfen können ungefähr 7 bis 8 Monate benutzt werden, während die deutschen in der Regel nur 3 bis 4 Wochen aushalten. In neuen Glashäfen darf man indessen den Glassatz nicht unmittelbar verschmelzen, sondern muß sie zuerst mit ein wenig Eschel füllen, um durch Anwendung von Feuer an den inneren Seitenwänden eine Glasur zu erzeugen. Geschieht dieses nicht, so werden die Alkalien, welche eher in Fluß kommen, als sie mit der Kieselsäure in Verbindung treten, zerstörend auf die Tiegelmasse einwirken.

Von etwas anderer Einrichtung ist der nebenstehende Modumer Smalteofen (Fig. 1036 und 1037). *a* Sohle (Bänke). *b* Häfen. *c* Ansteigende Ziegelroste mit den Schüröffnungen *d* und dem Flammloche *e*. *f* Aschenfall, zu welchem von der Hüttensohle *g* ab Stufen *h* hinabführen. *k* Kuppel mit einem eisernen Ring *l* umgeben und mit sechs Zuglöchern *m* versehen, welche zugleich als Arbeitsöffnungen dienen. *n* Oeffnungen zum Einbringen der Häfen, durch feuerfeste Thonplatten geschlossen bis auf eine unten befindliche, ebenfalls mit einem Thonsteine verschließbare Oeffnung zum Ablassen der Speise. *o* ringförmige Mauer zum Schutz des Gewölbes. *p* Seitenmauern der Treppe. *q* elliptische Umfassungsmauern.

Nach dem Eintragen der Beschickung in die Häfen sucht man dieselbe unter öfterem Umrühren mit einem rothglühenden Eisenstab während 6 bis 8 Stunden in Fluß zu bringen. Gegen das Ende hört man mit Rühren auf, damit sich die Speise absetzen kann, welche dann vor dem Ausschöpfen des Glases abgestochen wird.

Während des Schmelzens verbindet sich die Kieselsäure mit Kali und Kobaltoxydul und die Arsen- und

Fig. 1036.

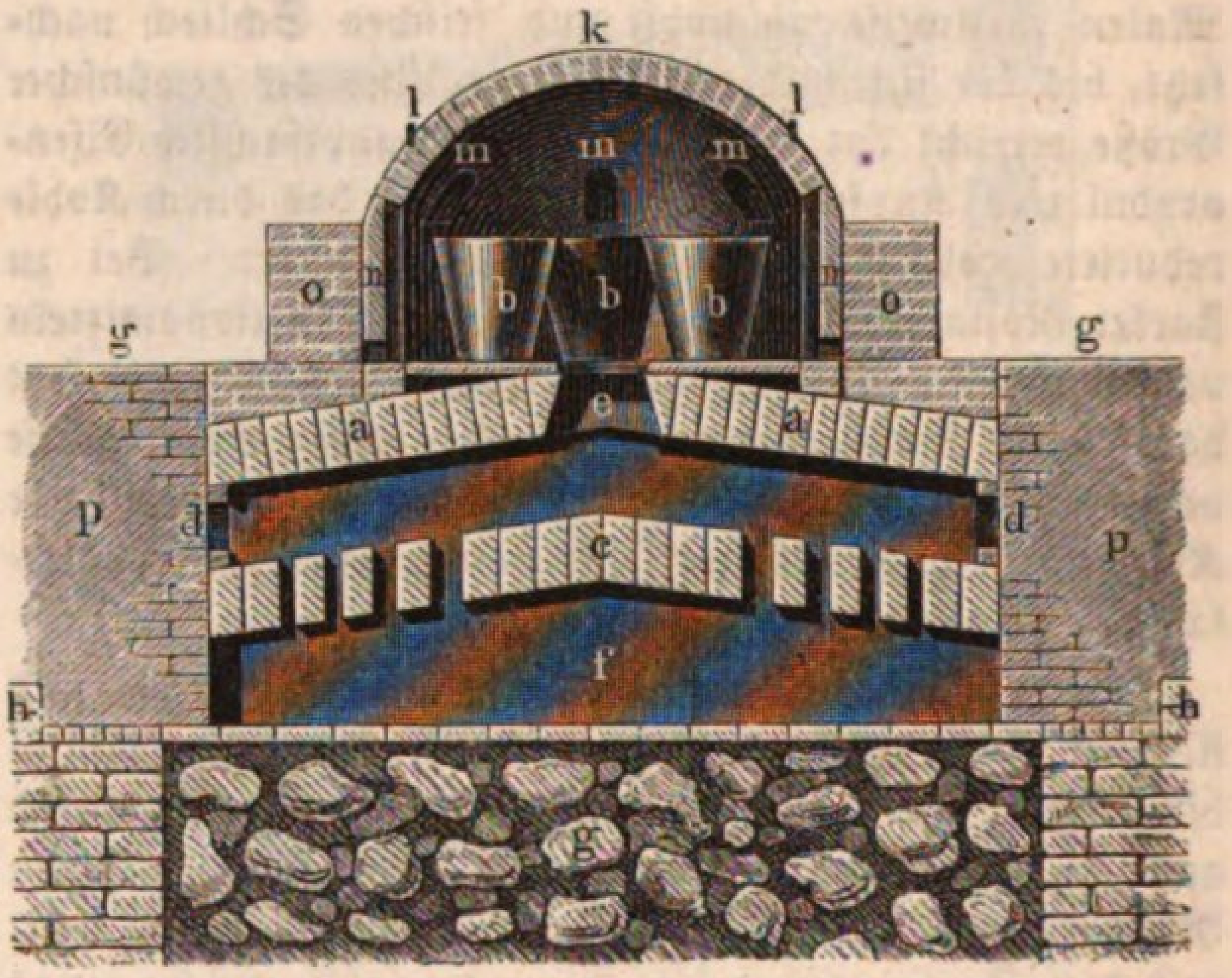
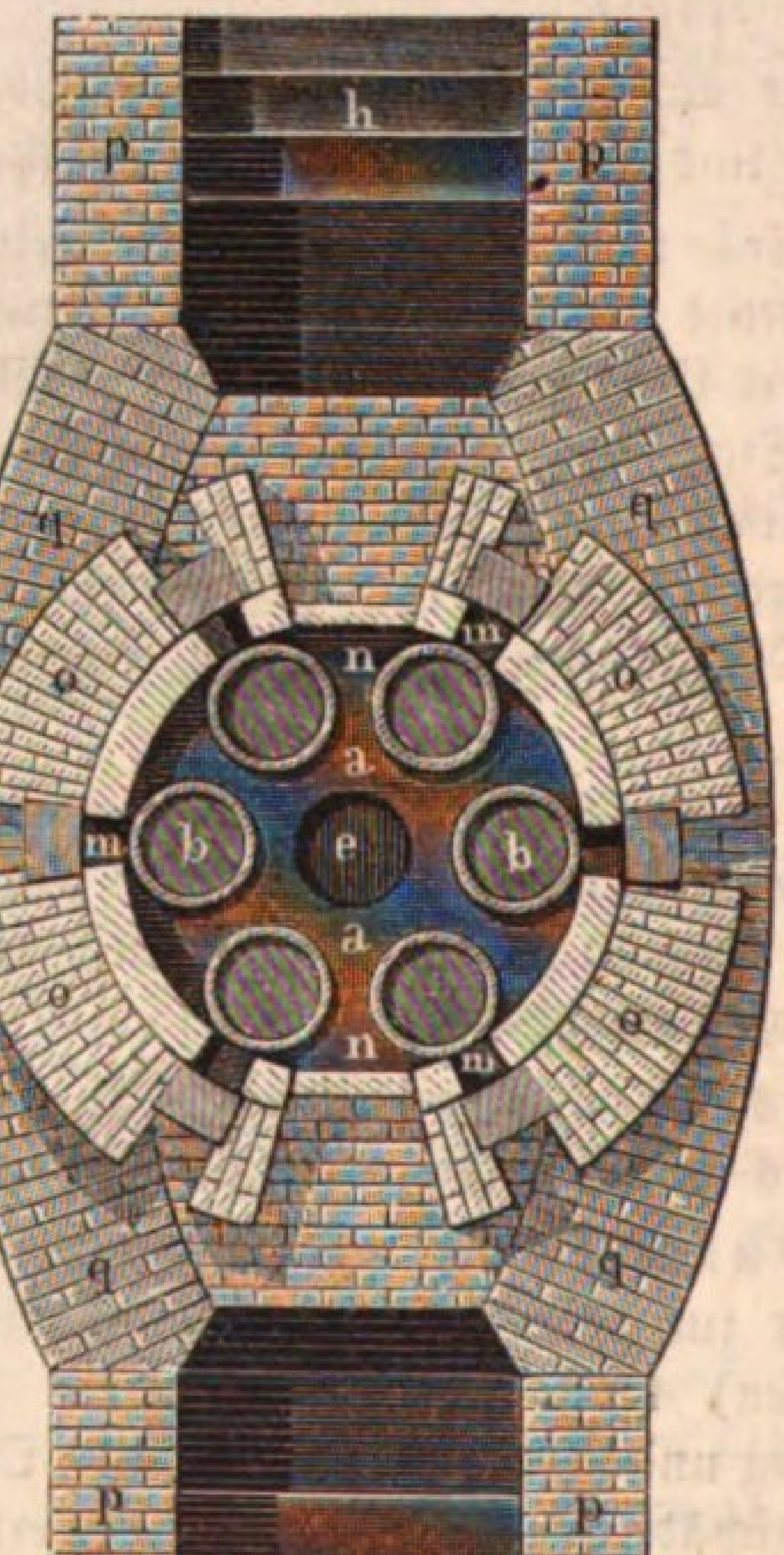


Fig. 1037.



Schwefelmetalle scheiden sich als Speise ab. Sobald das Glas hinreichend dünnflüssig geworden, am Rührer anhaftet und sich zu Fäden ziehen läßt, schöpft man dasselbe mit eisernen Kellen behuf des Abschreckens in kaltes, fortwährend zufließendes Wasser. Sind zwei gegenüberstehende Häfen geleert, so schließt man immer den Ofen wieder eine Zeit lang, um ihn in Gluth zu erhalten.

Ein Hafen faßt etwa 3 Ctnr. Beschickung und acht Häfen liefern in 24 Stunden etwa 19 Ctnr. Glas und $^1/_4$ bis $^3/_4$ Ctnr. Speise. Die Beschickung liefert 88

bis 90 Proc. Glas, der Verlust besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und Feuchtigkeit. Die entleerten Häfen werden von Neuem gefüllt.

Abweichend von der eben beschriebenen Methode findet zu Hasserode am Harz das Schmelzen direct auf der geneigten 14 Fuß langen und 4 Fuß breiten Sohle eines Flammofens Statt. Die Feuerung geschieht von zwei Seiten und die abgehende Flamme wird noch zum Holzdarren in einem nebenliegenden Ofen benutzt. Die Entfernung vom Feuerraum bis zum Darrofen beträgt 11 Fuß. Unter öfterem Umrühren wird der Satz in etwa vier Stunden geschmolzen, dann nach dem Aufhören des Rührens und Verstärkung der Feuerung die Speise abgestochen. Das Glas schöpft man in einen Bottich mit fließendem Wasser und geneigtem Boden über.

3) Zerkleinern und Schlämmen des abgeschreckten Glases. Das Kobaltglas wird, nachdem es in eine hölzerne Kufe gebracht und das Wasser abgetropft ist, in Walz- oder Stampfwerken auf einer Unterlage von Granit mittelst Stempeln zerkleint, deren Schuhe ebenfalls aus Granit, nicht aus Eisen bestehen, gerättert und zwischen harten Steinen in einem hölzernen Gehäuse unter stetem Wasserzufluß feingemahlen. Die Trübe gelangt zunächst gewöhnlich in zwei Untersatzfässer, in denen sich das Gröbste (Streublau, Streusand) absetzt, welches entweder als Streusand verwendet oder wieder ins Schmelzen gegeben wird. Von da passirt die Trübe noch drei bis vier Waschfässer. Im ersten bleibt sie nur wenige Minuten, dann schöpft man sie in das zweite, dritte und vierte über. Im zweiten bleibt sie auch nur einige Minuten, im dritten etwa ¼ Stunde und länger und aus dem vierten wird sie durch Hähne in die unter der Hüttensohle liegenden Eschelsümpfe geleitet, wo sie bis zum völligen Absetzen der festen Theile in Ruhe bleibt. Der grobe Inhalt des ersten Waschfasses wird nur in geringer Menge verkauft, meist nochmals gemahlen und geschlämmt; das zweite und dritte Faß liefert die verkäuflichen Sorten, von denen die dunkelste Azur- oder Königsblau genannt wird. Aus dem vierten Fasse oder den nachfolgenden Fässern erhält man verkäufliche hellblaue Faßeschel (zu Hasserode gab es z. B. deren sechs Sorten, FFFE bis FE, ME und OE, letzteres die schlechteste Sorte) und aus den Sümpfen den Sumpfeschel, welcher wegen seiner lichten schmutzigen Farbe wieder ins Schmelzen kommt. Der Eschel bildet sich, wie bereits S. 942 bemerkt, in Folge der Zersetzlichkeit der kalkfreien Smalte durch Wasser und bildet ein halbaufgelöstes Glas von schmutzig grauer Farbe. Bei dem Schlämmen gehen auch kohlensaures und arsensaures Kali in Lösung. Jede dieser Smaltesorten wird wohl noch einem wiederholten Waschprocesse unterworfen, indem man sie in Kufen mit frischem Wasser umrührt und sich absetzen läßt.

Die rein gewaschenen nassen Farben werden aus den Fässern ausgestochen oder durch maschinelle Vorrichtung weggenommen, in mäßig geheizten Zimmern getrocknet, mittelst maschineller Vorrichtung gesiebt, zur Erzielung verschiedener Farbentöne gemischt und verpackt.

Die Herstellung der mit OC bezeichneten Farbenschattirung geschieht beispielsweise wie folgt:

Nachdem die mit Wasser zerkleinerte Smalte 45 Minuten in Ruhe gelassen, wird das trübe Wasser (die Trübe) in eine andere Kufe abgezogen, in welcher sich das sogenannte Dunkelblau (gros bleu) absetzen wird. Die über demselben schwimmende Flüssigkeit enthält die feineren Partikelchen und wird zum weiteren Absetzen in ein zweites Gefäß, die Farbekufe, abgezogen, worin man sie länger läßt. als im ersten Fall, um hierdurch eine gehörige Trennung der gefärbten Theile von den fast farblosen (welche den Sumpfeschel bilden) zu bewirken. Man überläßt daher die Flüssigkeit 36 Stunden der Ruhe, wonach dann das Wasser schwach gefärbt erscheint, und zieht es nun in ein Bassin (den Sumpf) ab, in welchem sich dann der Sumpfeschel ablagert.

Die in der Farbekufe abgelagerte Masse wird nun nochmals gewaschen, um den letzten Grad von Reinheit zu erzielen, und dann aus dem Waschgefäße entfernt. Da sie aber an dem Boden desselben fest anhaftet, so wird sie mittelst langer hölzerner Bretter oder Leisten losgebrochen und dann durch Decantation einem wiederholten Abwaschen unterworfen. Es werden etwa 3 Ctnr. Material in die Waschkufe gegeben und unter Zusatz des nöthigen Wassers mit einem hölzernen Spatel umgerührt, bis die Farbe vollkommen vertheilt ist. Die obenauf schwimmenden Unreinigkeiten, welche hauptsächlich aus Glasgalle und kieselsaurem Kali bestehen, werden möglichst durch ein feines Sieb entfernt. Nachdem man nun die Decantation 22 bis 24 Stunden lang von Statten gehen ließ, ist das Wasser noch ein wenig durch Eschel gefärbt, und man läßt daher dasselbe in ein für die Aufnahme von Eschel bestimmtes Bassin gehen und behandelt die abgelagerte Masse, wie oben angegeben, durch wiederholtes Decantiren und Abwaschen, und zwar geschieht dieses drei Mal, wo stets 16 bis 20 Stunden für das Absetzen gestattet werden.

Für sämmtliche Smalteschattirungen wird dasselbe Verfahren angewendet, nur variirt die Dauer der Ablagerung je nach dem zu erzielenden Farbenton.

Die erhaltenen Niederschläge werden stets, wie oben angegeben, in Trockenhäuser gebracht und gesiebt.

Zu Querbach wird die Farbe, nachdem sie in der Kufe trocken geworden ist, aus derselben herausgenommen, gestampft und alsdann in einer Maschine fein gepulvert, welche der Hauptsache nach aus zwei hölzernen Walzen besteht, die, nachdem man ihnen durch einen an der Maschine befindlichen Trichter die Farbe zugeführt hat, mit Hülfe gezähnter Triebe in eine horizontale Umdrehung versetzt werden und so das Zermalmen bewirken. Hierauf wird die Farbe in einem in der Mitte mit einem Ofen versehenen Trockenzimmer bei 40 bis 45° auf ringsum an den Wänden angebrachten Brettergestellen getrocknet, indem man die Farbeschichten drei Zoll dick macht und sie mit Hülfe einer Art Harke von Zeit zu Zeit wendet. Die so erhaltene wasserfreie Farbe wird schließlich in ein Zimmer gebracht, in welchem sich dichte Kästen befinden, von denen ein jeder mit dem Zeichen der bestimmten Schattirung versehen ist. In der Mitte befindet sich ein anderer dicht ver-

schlossener Kasten, der im Innern ein Haarsieb enthält, welches unter einen Trichter gestellt und an einem durch den Kasten gehenden Schafte befestigt ist. Die Smalte wird nun in den Trichter geschüttet und fällt auf das Sieb, welches der Arbeiter durch eine dem Schafte vor- und rückwärts ertheilte Bewegung schüttelt. Die so gesiebte Smalte kann hierauf dem Handel überliefert werden und wird zu dem Ende (nachdem man sie zuvor, um das Stäuben zu vermeiden, mit ein wenig Wasser angefeuchtet hat) in Ballen und dann in (gewöhnlich $\frac{1}{2}$ Ctnr. haltende) Fässer eingepackt, deren jedes mit dem der darin befindlichen Farbenschattirung entsprechenden Zeichen versehen sein muß.

Hinsichtlich der Ausbeute hat man ungefähr geschätzt, daß 100 Th. Smalteglas incl. des Sumpfeschels 95 Th. Farbemasse liefern.

Anwendung der Smalte. Die Smalte ist sowohl in der Freskomalerei, als auch in der Porzellanmalerei und Töpferei, sowie auch zum Bläuen der Wäsche ꝛc. benutzt worden, ebenso wenden sie auch die Papierfabrikanten an, wiewohl **Berzelius** angab, daß das mit Smalte gefärbte Papier die Spitzen der Federn in Folge eines Gehalts an Kieselsäure stumpf mache. Das mit Smalte gefärbte Papier liefert im geglühten Zustande eine azurblaue Asche und stößt oftmals einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch aus, welcher von der in dem getränkten Material vorhandenen arsenigen Säure herrührt. — Die Smalte hat hinsichtlich der chemischen Haltbarkeit vor den meisten Farben den Vorzug, denn sie wird nur durch die wenigen Mittel, welche das Glas zerstören, angegriffen und außerdem ist sie für alle solche Zwecke anwendbar, wo es gilt, ein wohlfeiles dauerhaftes Blau zu erzeugen. Ihre guten Eigenschaften sind indessen von der Reinheit und Gleichförmigkeit ihrer Farbe abhängig und die erstere kann in den Blaufarbefabriken nur dadurch gesichert werden, wenn das Mineral hinreichend rein ist.

Gute Smalte kann zwar in der Malerei und Glasfärberei benutzt werden, aber ist nicht so für eine feine Arbeit geeignet als Flüsse, welche mit reinem Kobaltoxydul bereitet wurden, während für geringere Zwecke die Smalte ausreicht. Dennoch ist sie durch das künstliche Ultramarin sehr verdrängt worden, da sich bei der Papierfabrikation die Smalte nur auf eine schwierige Weise gleichmäßig vertheilen läßt und daher die eine Seite des Papiers oftmals eine dunklere Schattirung zeigt, als die andere.

Im Jahre 1857 producirte Preußen 1570, Kurhessen 3227 und Sachsen 6900 Ctnr. Smalte im Werthe von 306,396 Thlr. In den vierziger Jahren producirte Modum an 2500 Ctnr. Smalte und 1000 Ctnr. Zaffer im Werthe von 140,000 Thlr., welche Production aber seit Einführung des Ultramarins ziemlich eingeschränkt ist. Das jetzt auf sächsische Rechnung geführte Modumer Kobaltwerk lieferte 1863 an 12965 Tonnen à $4\frac{1}{3}$ Cubikfuß gewöhnliches und 40 Tonnen Guterz. Von 14280 Tonnen Erz erfolgten im Pochwerk 1269 Ctnr. Schlieche mit 8070 Pfd. Kobalt. Das Blaufarbenwerk lieferte 1845 Pfd. Kobaltoxyd, 7400 Pfd. arsenige Säure und 27500 Pfd. Zaffer mit 22,3 Proc. Kobaltmetall.

Quantitative Bestimmung des Kobalts.

Die analytische Bestimmung des Kobalts geschieht am besten als

a) metallisches Kobalt. Man fällt aus der Kobaltlösung durch verdünnte Natron- oder Kalilauge in geringem Ueberschuß in der Siedhitze Oxydulhydrat, welches durch Einwirkung von Sauerstoff aus Blaßblau allmälig in tief Braunschwarz übergeht, decantirt, wäscht sorgfältig mit kochendem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht denselben zur Erzeugung von metallischem Kobalt im Wasserstoffstrom (Bd. I. S. 636), wäscht das noch anhaftende Alkalisalz aus und wägt das getrocknete oder nochmals kurze Zeit im Wasserstrom geglühte Metall. Damit das Kobalt nicht pyrophorisch wird (S. 917), muß zuletzt beim Glühen hohe Temperatur angewendet werden.

Da bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen in der Kobaltlösung Natron- und Kalilauge keine Niederschläge (wohl aber mit Nickel) hervorbringen, so muß man in solchem Falle das Kobalt aus der neutralen oder ammoniakalisch gemachten Lösung, welche zweckmäßig Salmiak enthält, durch Schwefelammonium ausfällen, das schwarze Schwefelkobalt aufs Filter bringen, bei vollgehaltenem Filter mit Schwefelammonium und anfangs etwas, zuletzt kein Chlorammonium enthaltendem Wasser auswaschen, das Schwefelkobalt in erwärmtem Königswasser lösen und zur Lösung wie oben angegeben Aetzkali- oder Aetznatron setzen. Beim Glühen des Schwefelkobalts im Wasserstrom mit Schwefel erhält man keine constante Verbindung.

b) Schwefelsaures Kobaltoxydul. Dieses Verfahren ist bequem anzuwenden, wenn man bei der Analyse Schwefelkobalt erhalten hat. Dieses wird in Königswasser gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und die trockne Masse vorsichtig bis zum Rothglühen erhitzt, wo dann, wenn keine höhere Temperatur angewendet wird, schwefelsaures Kobaltoxydul mit 48,39 Proc. Kobaltoxydul zurückbleibt.

c) Salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Die stark concentrirte Kobaltlösung wird mit Kalilauge neutralisirt, dann mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und eine concentrirte, mit Essigsäure schwach angesäuerte klare Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt, worauf man im bedeckten Becherglase etwa 24 Stunden und länger stehen läßt. Von der vollendeten Fällung muß man sich dadurch überzeugen, daß man mit der Pipette klare Flüssigkeit herausnimmt, salpetrigsaures Kali zusetzt und abwartet, ob nach längerem Stehen noch ein Niederschlag kommt. Der gelbe Niederschlag (S. 934) wird abfiltrirt, was langsam geht, mit einer 10-procentigen Lösung von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali oder am besten essigsaurem Kali, dem man etwas salpetrigsaures Kali zusetzt, kalt ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, filtrirt, nach dem Verjagen der freien Säure und dem Verdünnen mit Kalilauge gefällt und der Niederschlag als metallisches Kobalt gewogen. Mittelst dieses Verfahrens kann man

Kobalt von Nickel, Mangan, Zink, Eisen und Thonerde trennen.

d) Kobaltoxyd mittelst volumetrischen Verfahrens (S. 915).

Von Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Quecksilber, Silber, Antimon, Zinn, Arsen, Gold und Platin wird das Kobalt mittelst Schwefelwasserstoffs in saurer Lösung geschieden, von den alkalischen Erden und Alkalien durch Schwefelammonium; letzteres fällt mit dem Kobalt gleichzeitig Nickel, Eisen, Zink, Mangan, Chrom und Thonerde, für welche Substanzen im Nachstehenden Trennungsmethoden angegeben werden sollen.

Kobaltoxydul (auch Nickeloxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd) von Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde. Die wenig freie Säure enthaltende salpeter- oder salzsaure (nicht schwefelsaure) Lösung wird mit fein aufgeschlämmtem überschüssigen kohlensauren Baryt (Bd. II. S. 472) in einem Kolben versetzt, dieser verstopft und in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde fallen mit Spuren von Nickel- und Kobaltoxydul nieder, was sich durch einen Salmiakzusatz mit ersterem vermeiden läßt. Es wird wiederholt mit kaltem Wasser decantirt und der Niederschlag, welcher freien kohlensauren Baryt enthält, mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man löst in Salzsäure, fällt durch Schwefelsäure den Baryt aus und präcipitirt das Eisenoxyd ꝛc. durch Ammoniak ꝛc. Auch die andere Flüssigkeit enthält außer den löslichen Körpern Barytsalz, welches durch Schwefelsäure weggenommen und dann das Kobalt durch Aetznatron gefällt wird. — Eisenoxyd und Thonerde lassen sich auch von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul, Zinkoxyd, Magnesia, Kalk und Uranoxyd in verdünnter Lösung mittelst essigsauren Natrons (Bd. II. S. 457) trennen. Zum Gelingen der Fällung ist erforderlich, daß die Lösung hinreichend verdünnt, die freie Säure genügend abgestumpft und essigsaures Natron in hinreichender Menge vorhanden ist. Der Niederschlag wird heiß filtrirt, mit heißem Wasser, welches etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniak enthält, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Bei Anwesenheit von Nickeloxydul enthält der Niederschlag vom essigsauren Natron etwas davon. Durch Wiederauflösen und Wiederholung der Fällung scheidet man das rückständige Nickel aus. Die zweite Fällung mit essigsaurem Natron ist bei Anwesenheit von Thonerde dringender geboten, als bei Eisenoxyd und bei Trennung des Eisens von Kalk und Magnesia kaum nöthig.

Kobalt von Nickel. Die beste Trennungsmethode, namentlich auch für geringe Mengen Kobalt von relativ beträchtlichen Mengen von Nickel, ist die von Fischer-Strohmeyer*) mit salpetrigsaurem Kali (S. 956), wobei Nickel in Lösung bleibt und aus dieser durch Aetzkali gefällt werden kann. Besser kocht man die nickelhaltige Lösung mit überschüssiger Salzsäure, fällt mit Kalilauge, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, Schwefelammonium und Essigsäure, filtrirt, röstet das Schwefelnickel, löst in Königswasser und scheidet das Nickel mit Kalilauge als Oxydul ab. Dieses etwas umständliche Verfahren zur Nickelbestimmung ist erforderlich, wenn in dem Oxydul nicht viel Alkalisalze oder geringe Mengen von Kieselsäure und Thonerde aus den Glasgefäßen bleiben sollen. Bei Gegenwart von Kalk, Baryt oder Strontian ist diese Trennungsmethode nicht anwendbar, indem eine diese Substanzen enthaltende gelbe Nickelverbindung gefällt wird*). — Nach Liebig**) fügt man zur Lösung beider Oxyde Blausäure, dann Kalilauge (oder statt beider Cyankalium in schwach saurer Lösung), erwärmt bis Alles gelöst ist und entfernt die freie Blausäure durch Erhitzen bis zum Sieden, wobei anfangs vorhandenes Cyankobalt-Cyankalium (KCy . CoCy) unter Wasserstoffentwicklung in Kobaltidcyankalium ($Co_2Cy_6 . 3K$) übergeht nach der Formel

$$2(CoCy . KCy) + KCy + HCy = (Co_2Cy_6 . 3K) + H,$$

während das in Lösung befindliche Cyankalium-Cyannickel sich nicht verändert. Fügt man nun zur warmen Lösung feingeriebenes, aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd und kocht, so scheidet sich das Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür ab, indem dasselbe durch Quecksilber ersetzt wird. Beim Glühen des anfangs grünlichen, bei Quecksilberoxydüberschuß aber gelbbraunen Niederschlages bleibt reines Nickeloxydul zurück. Das kobalthaltige Filtrat neutralisirt man nach Wöhler***) mit Salpetersäure bis zur schwach alkalischen Reaction und fällt mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls weißes Kobaltidcyanquecksilber, welches bei Luftzutritt geglüht reines schwarzes Kobaltoxyduloxyd giebt. — Die Mängel dieses Verfahrens (langes Kochen und Stoßen der Flüssigkeit) umgeht Gibbs dadurch, daß derselbe statt durch Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxycyanid HgCy + 3HgO fällt, dessen Lösung durch Kochen des Oxydes mit einer starken Lösung von Quecksilbercyanid und Filtriren der gekochten Lösung erhalten wird. Wägt man Kobalt und Nickel zuvor als Sulfate zusammen, so kann man das Kobalt aus der Differenz finden.

Zu genaueren Resultaten führt die später von v. Liebig†) angegebene Modification dieses Verfahrens: Man kocht die salzsaure Lösung der Metalle nach dem Verdünnen mit überschüssigem Cyankalium etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde, leitet in die erkaltete Lösung unter jeweiligem Zusatz von Natronlauge etwa eine Stunde Chlorgas ein, so daß die Flüssigkeit zuletzt noch stark alkalisch reagirt, filtrirt nach kurzem Stehen das gefällte schwarze Nickelsuperoxyd ab, wäscht erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht im Wasserstoffstrom, wägt, wäscht anhaftendes Alkali mit kochendem Wasser aus, glüht nochmals im Wasserstoffstrom und wägt wieder, oder man löst besser das in Wasserstoff geglühte Metall in Salzsäure und fällt durch Kalilauge. Das vom Nickelsuperoxyd erhaltene kobalt-

*) Poggend. Ann. 72, 477; Fresenius' Zeitschr. 4, 53; 5, 74.

*) Erdmann in Fresenius' Zeitschr. 3, 161.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 6, 244; Fresenius' Zeitschr. 5, 75.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 256.

†) Ebendas. 87, 128; Fresenius' Zeitschr. 5, 80.

haltige Filtrat wird zur Entfernung der chlorsauren und unterchlorigsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure zur Trocne gedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung in einer geräumigen Platinschale unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bis zur möglichst völligen Entfernung der letzteren eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, Ammoniak, Schwefelammonium und Essigsäure hinzugefügt, das gebildete Schwefelkobalt geröstet, in Königswasser gelöst und durch Kalilauge gefällt.

Nach den Untersuchungen von Gauhe*) geben die Methoden von Rose (Abscheidung des Kobalts als Hyperoxyd mittelst Chlors und kohlensauren Baryts) und Gibbs (Ausscheidung des Kobalts aus der schwefelsauren Lösung durch Bleisuperoxyd) weniger genaue Resultate, als das oben beschriebene neuere Verfahren von Liebig. Des letzteren wird man sich zweckmäßig immer da bedienen, wo geringe Mengen Nickel von viel Kobalt zu scheiden sind, im entgegengesetzten Fall der Fischer'schen Methode. Auch Terreil's Verfahren**) läßt nach Fresenius keine genaue Scheidung zu.

Kobalt von Mangan (und Zink). Bei Bestimmung des Kobalts mittelst salpetrigsauren Kalis bleiben Manganoxydul und Zinkoxyd in Lösung. Wird diese mit essigsaurem Natron versetzt und Chlorgas eingeleitet, so fällt alles Mangan als Superoxyd nieder. Nickel und Eisen werden auf diese Weise nicht gefällt. Werden Kobalt und Mangan durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt und der Niederschlag mit kalter verdünnter Salzsäure oder concentrirter Essigsäure bei schwach saurer Reaction digerirt, so zersetzt sich Schwefelmangan und Schwefelkobalt (etwas weniger Schwefelnickel) bleibt ungelöst. Wird aus der Lösung nochmals durch Schwefelammonium Schwefelmangan gefällt und die Operation wiederholt, so lassen sich die beim Mangan vorhanden gewesenen Spuren von Kobalt noch abscheiden. Noch vollständiger gelingt die Trennung, wenn man die durch Aetznatronlauge gefällten Oxyde von Kobalt und Mangan in einem Schwefelwasserstoffstrom bis zum schwachen Rothglühen oder mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt und die gebildeten Schwefelmetalle mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. — Nach Schiel fügt man zur neutralen oder schwach sauren Lösung der Chloride von Mangan und Kobalt (auch Uran, Nickel und Zink) essigsaures Natron im Ueberschuß und einige Tropfen freie Essigsäure, kocht die Lösung ½ Stunde lang und leitet zugleich Schwefelwasserstoff ununterbrochen in schnellem Strome ein, wodurch Kobalt, Nickel und Zink gefällt werden, Uran und Mangan aber in Lösung bleibt und aus dieser nach Kochen mit Salzsäure durch kohlensaures Natron gefällt wird. Die Schwefelmetalle müssen mit gesättigtem kalten Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden. Wendet man eine sehr saure essigsaure Lösung an, so wird durch Schwefelwasserstoff nur Zink gefällt.

*) Fresenius' Zeitschr. 5, 84.
**) Ebendas. 5, 113.

Kobalt und Zink werden in etwas freie Salzsäure enthaltender Lösung bis zur Auflösung des anfangs entstehenden Niederschlages von Kobaltcyanür und Cyanzink mit Cyankalium versetzt, dann von letzterem noch etwas hinzugefügt und eine Weile gekocht, wobei man, ohne daß jedoch die Lösung sauer wird, einen oder zwei Tropfen Salzsäure hinzufügt. Hierauf wird die Lösung in einem schief stehenden Kolben mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des anfangs niedergefallenen Kobaltidcyanzinks und Entfernung aller Blausäure gekocht, dann unter Fortsetzung des Kochens Kalioder Natronlauge überschüssig hinzugefügt und aus der klar gewordenen, Kobaltidcyankalium und Zinkoxydkali enthaltenden Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat schlägt man nach dem fast vollständigen Neutralisiren mit Salpetersäure das Kobalt nach Wöhler's Methode (S. 958) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nieder. — Brunner verdünnt die salpeter- oder salzsaure Lösung von Kobalt (auch Nickel) und Zink so stark, daß auf 1 Grm. der Oxyde mindestens 500 Grm. Flüssigkeit kommen, neutralisirt mit kohlensaurem Natron bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages, löst diesen durch einen Tropfen Säure wieder und leitet Schwefelwasserstoffgas in die kalte Lösung ein. Nachdem sich ein guter Theil Schwefelzink ausgeschieden hat, fügt man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron hinzu, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und wiederholt dies so lange, bis noch ein weißer Niederschlag von Schwefelzink entsteht. Dieser wird abfiltrirt und aus dem Filtrat nach Verdunsten des Schwefelwasserstoffs durch Natronlauge Kobalt- (und Nickel-) Oxydulhydrat gefällt. Die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt auf diese Weise gelingt nur bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge freier Essigsäure und muß das Schwefelzink nicht zu lange in der Flüssigkeit bleiben, weil sich sonst etwas Schwefelnickel und Schwefelkobalt mit niederschlägt.

Kobalt (auch Nickel) von den Alkalien. Man glüht die Chlormetalle im Wasserstoffstrom und laugt die Chloralkalien von dem entstandenen metallischen Kobalt (und Nickel) weg.

Kobalt von den alkalischen Erden. Die Lösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks gekocht, einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniak hinzugefügt und das Schwefelkobalt von den alkalischen Erden abfiltrirt, welche nach S. 675 bestimmt werden.

Analyse von Erzen, Hüttenproducten ꝛc.*).

a) Kobaltspeise (S. 946). Man behandelt bleifreie Speise (silicium- und bleihaltige kann wie die nachfolgende Kupferverblasenschlacke anfangs behandelt werden) in feingepulvertem Zustande mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bis zur völligen Lösung des Schwefels, fällt aus derselben die Schwefelsäure

*) Siehe auch: Rivot-Remelé, Handb. d. Mineralanalyse Bd. 3 u. 4; Rammelsberg, Quantit. chem. Analyse, 2. Aufl. 1863, S. 93; Wöhler's Mineralanalyse.

durch Chlorbarium, nimmt den überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure weg, sättigt mit schwefliger Säure (zur Reduction der Arsensäure), läßt 24 Stunden damit stehen, erhitzt zur Austreibung der schwefligen Säure bis zum Sieden, fällt bei 50° C. durch Schwefelwasserstoff Arsen, Kupfer und Wismuth als Schwefelmetalle, zieht daraus durch Digestion mit Schwefelkalium das Arsen, scheidet aus der entstandenen Lösung durch verdünnte Säure Schwefelarsen aus und behandelt dieses nach Bd. I. S. 674. Die Schwefelungen des Kupfers und Wismuths löst man in Königswasser auf und trennt beide mittelst kohlensauren Natrons und Cyankaliums (Bd. I. S. 1015). Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird durch Abdampfen concentrirt, durch etwas chlorsaures Kali das Eisen höher oxydirt und dieses entweder durch kohlensauren Baryt (S. 957) oder durch essigsaures Natron ausgeschieden. In der abfiltrirten Lösung trennt man Nickel und Kobalt durch salpetrigsaures Kali (S. 956). Sollte noch Mangan vorhanden sein, so kann man Nickel und Mangan durch Aetznatronlauge fällen, in Schwefelwasserstoff glühen und mit verdünnter Säure behandeln (S. 959). Auch wird aus der mit essigsaurem Natron versetzten Lösung der Chlorüre beider Metalle das Mangan durch eingeleitetes Chlorgas als Superoxyd gefällt, Nickel aber nicht verändert. — Kommen in der Speise Antimon und Blei vor, so unternimmt man am zweckmäßigsten eine Chloranalyse nach Art der Fahlerze (s. Kupfer) oder wendet einfacher Rivot's Zersetzungsmethode an. 1 Grm. der feingepulverten Substanz wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bei gelinder Wärme digerirt, wobei sich Chlorblei, Chlorsilber und Schwefel abscheiden können. Man gießt die Lösung vorsichtig vom Bodensatze ab und behandelt den Rückstand nochmals mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes ꝛc. Dann gießt man die Lösung wieder ab und behandelt den Rückstand zur Auflösung etwa noch vorhandenen Schwefels längere Zeit mit concentrirter Aetzkalilösung. Sämmtliche Flüssigkeiten werden in ein Becherglas gethan, durch Aetzkalistückchen alkalisch gemacht und Chlorgas eingeleitet, wobei sich die anwesenden Metalle (Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Wismuth, Zink, Mangan, auch Thonerde) als Oxydhydrate abscheiden, während Schwefel-, Arsen- und Antimonsäure in Lösung gehen. Zu letzterer setzt man Salzsäure und Weinsteinsäure, fällt die Schwefelsäure durch Chlorbarium aus, nimmt den überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure weg, fällt durch Salmiak, Ammoniak und schwefelsaure Magnesia Arsensäure (Bd. I. S. 676) aus, dann das Antimon durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung. Das Schwefelantimon wird im Kohlensäurestrom behandelt (Bd. I. S. 635).

Der unlösliche Rückstand von der Behandlung mit Chlorgas wird in Salzsäure gelöst, wobei Chlorsilber zurückbleibt, aus der sauren Lösung Kupfer, Blei, Wismuth nebst Spuren von Antimon und Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, während Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan in Lösung bleiben und wie vorhin angegeben geschieden werden. Aus den Schwefelmetallen wird durch Schwefelkalium etwa anwesendes Schwefelantimon und Schwefelarsen ausgezogen und die Lösung sowohl, wie der Rückstand in vorhin bezeichneter Weise weiter bearbeitet.

Es empfiehlt sich häufig, eine separate Schwefelbestimmung in der Weise vorzunehmen, daß man die sehr fein geriebene Substanz mit 3 Th. Salpeter und 3 Th. Soda in einem Porzellantiegel anfangs allmälig, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, die Schmelze mit Wasser auslaugt, die Lösung behuf Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockne dampft, mit etwas Salzsäure und Wasser aufnimmt, verdünnt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt.

Eine sehr einfache und sichere Methode der Schwefelbestimmung (z. B. in Speisen, Fahlerzen ꝛc.), namentlich für Substanzen, welche leicht Schwefel abgeben, ist die von J. Russel*).

An das zugeschmolzene Ende eines 40 Cubikmeter langen Verbrennungsrohres bringt man 2 bis 3 Grm. Quecksilberoxyd, daneben ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und Soda mit der Substanz (etwa 0,3 bis 0,5 Grm.), indem man letztere Bestandtheile mit einer Drahtspirale in der Glasröhre mengt, davor kohlensaures Natron mit etwas Quecksilberoxyd. Das Rohr wird in einen Verbrennungsofen gelegt und das offene Ende in einen kleinen Kolben gesteckt. Vor die Stelle, wo die Substanz liegt, bringt man einen Schirm und erhitzt den vorderen, hauptsächlich Soda enthaltenden Theil allmälig bis zum starken Glühen, gleichzeitig aber den Theil davor etwas schwächer, damit es abwechselnd im Rohre Stellen giebt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Sobald der Theil vor dem Schirme roth glüht, entfernt man letzteren, heizt dann während 10 bis 15 Minuten die Stelle stark, wo sich die Substanz befindet, und zuletzt das unerhitzt gebliebene Quecksilberoxyd, um schwefelsaures Natron zu bilden. Enthält das entweichende Gas keinen freien Sauerstoff mehr und zeigt sich die weiße Masse etwas gesintert, so läßt man das Rohr erkalten, schlägt das untere geschlossene Ende desselben ab, entleert den Inhalt der Röhrenstücke in ein Becherglas, spritzt dasselbe gut mit Wasser aus, läßt einige Zeit in der Wärme mit Wasser, einigen Tropfen Quecksilberchlorid und chlorsaurem Kali bei Salzsäurezusatz stehen (um etwa gebildetes Schwefelnatrium in schwefelsaures Salz zu verwandeln), filtrirt unter Decantiren (wobei das metallische Quecksilber großentheils im Glase zurückbleibt), dampft zur Abscheidung von aus dem Glase aufgenommener Kieselsäure zur Trockne und bestimmt die Schwefelsäure mittelst Chlorbariums.

b) Kobalt und Nickel enthaltende Erze, Steine ꝛc. Man zersetzt nach Fresenius 1 Grm. höchst fein gepulverter Substanz in einem schiefliegenden langhalsigen Kolben mittelst rauchender Salpetersäure, fügt nach einiger Zeit starke Salzsäure hinzu, digerirt bis zur völligen Zersetzung, dampft nöthigenfalls zur völligen Austreibung der Salpetersäure nochmals ein, fügt Wasser hinzu, filtrirt einen etwaigen Rückstand von Erden und Schwefel auf ein bei 100° C. getrocknetes gewogenes Filter, erhitzt letzteres bei

*) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 64, 230.

Luftzutritt behuf Verbrennung des Schwefels und notirt den aus der Gewichtsdifferenz etwa gefundenen Schwefelgehalt, insofern der Rückstand aus Quarz oder solchen Substanzen besteht, welche bei 100° C. kein Wasser zurückhalten, sonst muß man den rückständigen Schwefelgehalt durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Chlorbarium bestimmen. Enthält der Rückstand bei einem Schwefelbleigehalt des Erzes schwefelsaures Bleioxyd, so muß man dasselbe durch Digestion mit essigsaurem oder weinsaurem Ammoniak ausziehen, das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen und als Schwefelblei bestimmen.

Von der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lösung werden 100 C.-C. zur Bestimmung des Schwefels mittelst Chlorbariums benutzt, andere 100 C.-C. verdünnt, etwas Salzsäure zugesetzt und bei 70° C. Kupfer, Blei, Antimon, Arsen &c. ausgefällt und wie oben (S. 961) angegeben geschieden. Nachdem das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht ist, fällt man dasselbe unter Salmiakzusatz mittelst kohlensauren Ammoniaks (Fresenius' quant. Analyse, 1862, S. 469), filtrirt, setzt zum Filtrat überschüssiges Ammoniak, filtrirt, wenn noch ein Eisenniederschlag kommt, abermals, löst das nur einige Mal ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniak. Zu der eisenfreien ammoniakalischen Lösung fügt man Schwefelammonium im Ueberschuß, setzt Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu, filtrirt nach dem Absetzen Schwefelkobalt und Schwefelnickel ab, wäscht mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, trocknet, röstet, löst den Rückstand in Königswasser, verdampft die freie Säure fast vollständig, verdünnt, fällt in Siedhitze mit Kalilauge Nickel und Kobalt, behandelt den Niederschlag unter Decantiren mit kochendem Wasser, filtrirt, wäscht vollständig aus, glüht, äschert ein, reducirt im Wasserstoffstrom und wägt Kobalt und Nickel zusammen. Dann löst man in Salpetersäure, bringt etwa zurückbleibende Kieselsäure in Abzug, bestimmt eins der beiden Metalle in der Lösung und findet das andere hinreichend genau aus der Differenz. Müssen geringe Mengen Kobalt von viel Nickel getrennt werden, so wählt man die Kobaltbestimmung mittelst salpetrigsauren Kalis (S. 956), bei wenig Nickel und viel Kobalt die neuere Liebig'sche Methode mittelst Chlors bei alkalischer Cyankaliumlösung (S. 958). Man erkennt leicht aus der Farbe, welches der beiden Metalle vorwaltet.

c) Nickel und Kobalt enthaltende Kupferverblasenschlacke*). Derartige Schlacken vom oxydirenden Schmelzen unreiner Schwarzkupfer können PbO, Cu_2O, FeO, MnO, ZnO, NiO, CoO, SbO_5, Al_2O_3, CaO, MgO, SO_3 und SiO_3 enthalten. 1 bis 2 Grm. der feinpulverisirten gebeutelten trocknen Schlacke werden wiederholt mit concentrirter Salpetersäure aufgeschlossen, bis sich mit dem Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlen und kein Knirschen mehr hören läßt; man verdampft unter stetem Umrühren zur Trockne, nimmt mit etwas Salpetersäure und Wasser auf und filtrirt Kieselsäure, antimonsaures und schwefelsaures Bleioxyd ab. Aus demselben zieht man mittelst Weinsäure zuletzt bei Zusatz von concentrirter Salzsäure das Antimon aus und fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der Rückstand (Kieselsäure und Bleisulfat) wird zur Ausziehung des Bleisalzes längere Zeit in gelinder Wärme mit essigsaurem Ammoniak digerirt und durch Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure das Blei als schwefelsaures Bleioxyd oder durch Schwefelwasserstoff gefällt als Schwefelblei bestimmt, während die Kieselsäure zurückbleibt. (Man kann auch das schwefelsaure Bleioxyd durch Kochen mit Sodalösung in kohlensaures umwandeln und dieses von der Kieselsäure mit Salpetersäure weglösen.)

Das Filtrat (A) von den genannten drei unlöslichen Körpern wird zur Entfernung der Salpetersäure mit Salzsäure wiederholt zur Trockne verdampft, mittelst schwefliger Säure Arsensäure reducirt (S. 961) und durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer, Arsen und Antimon bei 70° C. gefällt. Den Niederschlag thut man mittelst eines Federchens vom Filter in eine Porzellanschale, digerirt zur Ausziehung von Schwefelantimon und Schwefelarsen einige Zeit bei nicht zu hoher Temperatur mit Schwefelkalium, filtrirt durch dasselbe Filter und wäscht mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser gut aus. Aus dem Filtrat fällt man mittelst verdünnter Schwefelsäure Schwefelarsen und Schwefelantimon und trennt sie nach Bd. I. S. 678. Das rückständige geschwefelte Kupfer und Blei wird mit dem Federchen in eine Porzellanschale gethan, der Rückstand vom Filter mittelst heißer Salpetersäure weggelöst, mit rauchender Salpetersäure aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, die erhaltene salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft, das Blei als Sulfat gewogen, im Filtrat das Kupfer durch Aetzkali gefällt, wobei organische Substanzen abwesend sein müssen, sonst durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer und dieses im Porzellantiegel unter Zuleiten von Wasserstoff und Schwefelzusatz geglüht (Bd. I. S. 636, Fig. 139), wobei Cu_2S zurückbleibt.

Das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zur Ausfällung von Nickel, Kobalt, Eisen, Thonerde, Zink und Mangan mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium versetzt, wobei Kalk und Magnesia in Lösung bleiben. (Enthält die Lösung beim Fällen freies Ammoniak oder kein Ammoniaksalz, so löst sich etwas Schwefelnickel im Schwefelammonium mit bräunlicher Farbe auf und muß durch Essigsäure in Kochhitze ausgefällt werden.) Man löst den Niederschlag in Königswasser, filtrirt, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, giebt zur Verhütung einer Nickelausscheidung Chlorammonium hinzu, und scheidet mittelst kohlensauren Baryts in der Kälte während etwa 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in einem verstopften Kolben Eisenoxyd und Thonerde ab, während die übrigen Basen in Lösung bleiben. Den Niederschlag decantirt man öfters mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, löst in Salzsäure, nimmt den Baryt durch Schwefelsäure weg, dampft das Fil-

*) Analysen von solchen Schlacken sind im Artikel Kupfer mitgetheilt.

trat stark ein, neutralisirt in einem großen Platintiegel mit kohlensaurem Natron, setzt Aetzkali in Stücken zu und erwärmt den Tiegel in einem Drahtring mit Handhabe über einer gewöhnlichen Spirituslampe, bis die Fällung eine tiefbraune Farbe angenommen hat, filtrirt, nachdem die Masse verdünnt worden, und wägt das gut ausgewaschene, getrocknete Eisenoxyd. Die kalische Thonerdelösung wird mittelst Salzsäure angesäuert, die Thonerde durch Ammoniak gefällt, nach einem Decantiren bis zur 10000-fachen Verdünnung abfiltrirt, das Waschwasser in einem Kolben eingedampft (und zwar mit Salzsäure angesäuert, weil der Kolben von der alkalischen Lösung zu sehr angegriffen werden würde) und da die Thonerde in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist, zu ihrer vollständigen Ausfällung noch Schwefelammonium hinzugefügt, worauf man noch bis zum Verschwinden alles Geruches erhitzt. Die noch ausgeschiedene Thonerde wird zu der auf dem Filter befindlichen gethan und ausgewaschen. (Fällt man Thonerde mit Ammoniak allein, so muß die Fällung bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt werden, wegen der Löslichkeit der Thonerde in ersterem; müssen große Mengen alkalischer Waschwasser im Kolben eingedampft werden, so macht man sie zuvor sauer, damit der Kolben nicht zu stark angegriffen wird.)

Das Filtrat vom Eisen- und Thonerdeniederschlage wird durch Schwefelsäure von Baryt befreit, nachdem dasselbe zuvor eingeengt, durch kohlensaures Natron Nickel, Kobalt, Mangan und Zink ausgefällt, filtrirt, das Gemenge geglüht und mit 1,5 Th. Schwefel und 0,75 Th. Soda in einem Retörtchen $^1/_2$ Stunde lang möglichst stark geglüht, um Schwefelmetalle zu bilden, und aus diesen mittelst verdünnter Salzsäure Schwefelzink und Schwefelmangan ausgezogen. Das zurückbleibende Schwefelnickel und Schwefelkobalt löst man in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure wieder auf, neutralisirt die stark concentrirte Lösung mit Kali und scheidet Nickel und Kobalt wie oben (S. 957) ab. Sollte das durch Aetzkali gefällte, geglühte und gewogene Nickeloxydul Kieselsäure enthalten, so muß diese durch Kali ausgezogen werden.

Die Zink und Mangan als Chlormetalle enthaltende Lösung von dem Schwefel-Kobalt-Nickel-Rückstande wird mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, die Masse aufgelöst und durch Zusatz von essigsaurem Baryt essigsaure Salze erzeugt. Nach Zusatz von freier Essigsäure fällt man das Zink durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink aus, filtrirt dasselbe nebst schwefelsaurem Baryt ab, behandelt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure und fällt das gelöste Zink durch kohlensaures Natron. Das in Lösung gebliebene Mangan wird durch unterchlorigsaures Natron als Hyperoxyd gefällt, nachdem der Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Durch Glühen wird das Hyperoxyd in Oxyduloxyd übergeführt.

In dem Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage werden Kalk und Magnesia mit kleesaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron-Ammoniak gefällt (S. 676).

d) Nickel und Kobalt in Schmiede- und Roheisen. Erdmann und Weiske (Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 97, 120; 98, 479), sowie Fresenius (Dess. Zeitschr. 5, 226) haben in vielen Eisensorten 1,2 bis 21,2 Grm. Kobalt und Nickel in 50 Kilogr. Eisen gefunden und es ist nach ihren Resultaten kaum zu bezweifeln, daß diese Metalle in allen Eisensorten vorhanden sind. Beim Behandeln des Eisens mit kalter verdünnter Salzsäure löst sich hauptsächlich neben Eisen das Kobalt nebst Spuren von Nickel; letzteres bleibt in dem in Königswasser löslichen Rückstand. Die salzsauren Lösungen von 500 Grm. Eisendrehspänen werden wie folgt behandelt: Oxydation des Eisens durch chlorsaures Kali, Abdampfen, Fällen des Eisens aus der verdünnten Lösung durch geschlämmte Kreide unter öfterem Umschütteln während 24 Stunden, starkes Eindampfen des Filtrats, Abfiltriren des entstandenen Niederschlages (kohlensaurer Kalk, Manganoxyd und Eisenoxyd, letztere aus dem Kalk herrührend), Zusatz von essigsaurem Natron und Ausfällen von Kobalt, Nickel und Kupfer durch Schwefelwasserstoff zur Scheidung von etwa noch vorhandenem Mangan, Auflösen des Niederschlages, Ausfällen des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, dann von Nickel und Kobalt aus dem Filtrat durch Ammoniak und Schwefelammonium, Auflösen des Niederschlages in Königswasser, Entfernung noch etwaiger Spuren von Kalk durch überschüssiges Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, Abdampfen des Filtrats zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes zum Austreiben des Salmiaks, Auflösen des Rückstandes, Fällen des Kobalts, nachdem der Spectralapparat die völlige Abwesenheit des Kalks ergeben, durch Essigsäure und salpetrigsaures Kali, Trocknen des Niederschlages bei 100° C., Fällen des Nickels aus dem Filtrat durch Ammoniak und Schwefelammonium, Auflösen in Königswasser und Fällen durch Aetzkali. — Der nickelreiche Rückstand vom Lösen des Eisens in Salzsäure wurde in Königswasser gelöst, die Flüssigkeit wie vorhin behandelt und Nickel von dem wenigen Kobalt nach Liebig's Methode geschieden, nämlich durch Auflösen der durch Kali gefällten Oxyde von Nickel und Kobalt in kochendem wäßrigen Cyankalium, Zusatz von überschüssigem Quecksilberoxyd, Reduction des Nickeloxyduls durch Wasserstoff.

e) Kobaltoxyd des Handels mit einem Gehalt an Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kupfer, Arsenik, Kieselsäure, Kalk, Alkalien, Wasser, Kohlensäure ꝛc. Man löst in Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und findet im Rückstand die Kieselsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und weiter verfahren wie bei der Kobaltspeise (S. 960) angegeben.

f) Smalte wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, mit Salzsäure eingedampft, die Kieselsäure wie oben angegeben bestimmt, aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt und Thonerde gefällt, wie oben (S. 964) getrennt und nach S. 578 die Alkalien ermittelt. Bei Anwesenheit von Arsen wird das-

selbe gleich anfangs aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

g) Rinmann's Grün. Trennung des Kobalts vom Nickel aus in Salpetersäure gelöster Farbe mittelst salpetrigsauren Kalis, Ausfällen des Zinks aus der alkalischen Lösung durch Schwefelammonium, nachdem das salpetrigsaure Kobaltoxydkali abfiltrirt.

h) Thenard's Blau. Auflösen in Salzsäure, Trennung von Kobaltoxydul und Thonerde durch essigsaures Natron (S. 961). Bei Anwesenheit von Phosphor- und Arsensäure glüht man die Substanz mit dem sechsfachen kohlensauren Kali, laugt aus und erhält im Filtrat den größten Theil der Thonerde, der Arsen- und Phosphorsäure, auch Kieselsäure, wenn sie vorhanden. Der Rückstand enthält den größten Theil der Oxyde von Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer (wie oben angegeben, zu trennen) mit einer merklichen Menge von Thonerde, Kiesel-, Arsen- und Phosphorsäure. Durch nochmalige Behandlung des getrockneten Rückstandes mit der sechsfachen Potaschenmenge bringt man letztere Substanzen bis auf rückständige Spuren in Lösung. Die alkalische, mit Salpetersäure im schwachen Ueberschuß versetzte Lösung wird stark eingedampft, dann durch Ammoniak-Thonerde, gebunden an Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure, gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, damit zur Trockne gedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und die zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Man dampft die Lösung zur Austreibung der Salpetersäure mit Schwefelsäure ein, gießt wiederholt und in mehreren Stunden Zwischenraum schwefelsaures Ammoniak und Alkohol hinzu, wäscht den Niederschlag von schwefelsaurem Thonerde-Ammoniak mit Alkohol aus (durch Glühen geht dasselbe in Thonerde über), verdünnt das alkoholische Filtrat mit Wasser, treibt den Alkohol durch Erhitzen aus, setzt Ammoniak und Schwefelammonium, dann Salzsäure hinzu, filtrirt das Schwefelarsen ab und fällt die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak (Bd. I. S. 500) aus.

B. Kerl.

Kupfer.

Atomgewicht 31,72. Symbol Cu.

Kupfer. Geschichtliches. Nächst Gold und Silber war das Kupfer am frühesten bekannt und wurde hauptsächlich zu Waffen angewendet. Später ertheilte man demselben durch Legiren mit Zinn, Zink und Blei größere Härte. Nach v. Eichwald *) scheinen die zu demselben Volksstamme gehörenden Urbewohner Nordasiens, die Tschuden, die Scythen im südlichen Rußland und die Celten in Europa die Kupfererze des Altais auf rohe Weise zu Kupfer verschmolzen und dieses später mit Zinn legirt zu haben, welches höchst wahrscheinlich aus dem südlichen Asien (Leuka, Malacca, Sumatra, Siam ꝛc.) bezogen wurde. In der Homerischen Zeit wurde reines Kupfer häufiger angewendet, als mit Zinn legirtes, und braucht Homer für beide, mehr aber für ersteres das Wort χαλκός (von Chalcis auf Euböa). Aehnliches bezeichnet das römische aes, Erz, meist wohl Messing. In späteren Zeiten führte, wie aus Plinius' Schriften hervorgeht, das Kupfer den Namen χαλκὸς κύπριος, aes cyprium von der Insel Cypern, wo es in Menge vorkam, und davon stammt der Name cuprum, welcher zuerst von Spartianus 290 n. Chr. gebraucht wird. Seltener aus Malachit und Kupferlasur, welche schon Theophrast beschreibt, als aus geschwefelten Kupfererzen wurde das Kupfer im Alterthume dargestellt. Als Erze der letzteren Art werden χαλκίτης und πυρίτης λίθος bezeichnet. Von den Alchymisten wurde das Kupfer nach der Schutzgöttin von Cypern Venus genannt und ihm deren Zeichen ♀ gegeben. Altdeutsch Kuphar. In den späteren Zeiten wird nur wenig über Kupfer berichtet, und es dürfte nur erwähnt werden, daß Geber (in der Mitte des achten Jahrhunderts nach Chr. Geb.) davon spricht, daß Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen werde, sowie auch, daß Basilius Valentinus eines Cementkupfers erwähnt. Uebrigens scheinen jedoch auch die Eigenschaften des Kupfers, z. B. zur Färbung des Glases, die Färbung des Ammoniaks durch Kupfer, die Kenntniß des schwefelsauren Kupferoxyds ꝛc. schon früh bekannt gewesen zu sein, denn dafür sprechen die Berichte des Seneca, Theophrast, Diodor, Plinius und anderer Schriftsteller. — Der Werth des Kupfers war im zehnten Jahrhundert noch so groß, daß man für 7 Kupferpfennige (reichlich 2 Kreuzer) 60 Pfd. Weizen kaufen konnte. Die Maurer am Straßburger Münster begnügten sich mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfennigen Tagelohn.

Vorkommen des Kupfers. Das Kupfer findet sich auf der Erde sehr verbreitet, und zwar im Steinreich gediegen, oxydirt, geschwefelt, in Sauerstoff-, Schwefel- und Haloidsalzen, von den krystallischen Schiefern herab bis zum bunten Sandstein (Twiste im Waldeckschen), seltener in noch jüngeren Formationen (z. B. im Banat im Wealdon, am Obernsee im Alluvium). Die Kupfererze kommen hauptsächlich auf Gängen, Lagern, Stöcken und Imprägnationen mit Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Flußspath, Chlorit, Amphibol, Pyroxen ꝛc. vor und brechen entweder für sich oder mit etwas Schwefelkies ein (Cornwall, Oberharz, Ural, Chessy, Dillenburg, Norwegen, Schweden ꝛc.) oder im Gemenge mit anderen Erzen, hauptsächlich Blei-, Zink- und

*) C. Bischoff, Das Kupfer und seine Legirungen. Berlin 1865, S. 1.

Silbererzen, zuweilen auch mit Arsenkies, Magnetkies, Kobalt-, Nickel-, Zinnerzen ꝛc. Bei einem größeren Silbergehalt können die Kupfererze in Silbererze (z. B. manche Fahlerze) übergehen. Sehr wichtig ist das Kupfererzvorkommen in der untersten Schicht der Zechsteinformation, im bituminösen Mergelschiefer als **Kupferschiefer**, welcher geschwefelte und oxydirte Kupfererze nebst anderen Erzen seltener derb ausgeschieden, als fein eingesprengt enthält (Mansfeld, Riechelsdorf, Stolberg und Neukrug am Harz). — Aus den Gesteinen geht das Kupfer in die Ackerkrume über, aus dieser in viele Gewässer (Dingler's Journ. 175, 286), in Pflanzenaschen und auch wohl in den thierischen Organismus. Ulex (Erdmann's Journ. 94, 376) fand in 1 Grm. Asche von animalischen Theilen der verschiedensten Thiere 0,0001 bis 0,012 Grm. Kupfer und außerdem oft Blei. Nach Lossen (Erdmann's Journ. 96, 460; 97, 512) kann aber der von Ulex überall gefundene Kupfergehalt von der Anwendung kupferner oder messingener Apparate, Brenner ꝛc. herrühren. Piesse wies dasselbe (Chem. Centralbl. 1858, S. 189) im Meerwasser nach, welches davon die blaugrüne Farbe haben soll. Auch Becquerel fand das Metall im Meerwasser (Dingler's Journ. 174, 41).

Die hüttenmännisch wichtigsten **Kupfererze** sind hauptsächlich:

a) **Gediegen Kupfer**, krystallisirt zuweilen nach den Formen des regulären Systems; meist sind die Krystalle verzerrt und durch einander gewachsen, auch platten-, blech-, draht-, haar-, moos- und staudenförmig, ästig, als Anflug derb und eingesprengt. Spec. Gew. 8,3 bis 8,9, Härte 2,5 bis 3, geschmeidig und dehnbar, Bruch hakig, kupferroth, oft gelb und braun angelaufen. Vor dem Löthrohr nicht sehr leicht schmelzbar, in Salpetersäure leicht löslich, beim Ammoniakzusatz mit lasurblauer Farbe. Findet sich z. B. am Obernsee in Nordamerika bald in kleinen Körnern und dünnen Blättchen, bald in Massen bis über 50 Tonnen Gewicht auf Gängen im Trappgebirge, begleitet von Quarz, Chlorit, Kalkspath, Epidot, Prehnit ꝛc., jährliche Production 18000 Tonnen. 1853 fand man eine Masse von 40 Fuß Länge und 4000 Ctnr. Gewicht. Im innigen Gemenge mit dem Kupfer kommt oft Silber, aber nicht damit legirt vor; auf silberfreiem Kupfer sitzen zuweilen Krystalle von Silber. Nach Hautefeuille enthielt solches Kupfer 69,280 Cu, 5,453 Ag, 0,019 Hg und 25,248 Ganggestein; nach Abel 0,56 Ag. In einer Grube von Minnesota fand man 1859 eine Masse gediegen Kupfer mit 90 Proc. Gehalt von 45 Fuß Länge, 22 Fuß Breite und 8 Fuß Dicke bei 420 Tonnen Gewicht. — In Südamerika (Peru, Chili) findet sich gediegen Kupfer in kleinen Körnern mit Rothkupfererz, Malachit, Kupferkies und Erden mit 60 bis 70, höchstens 90 Proc. Kupfer (**Kupfersand, Kupferbarilla**); eine Probe enthielt 73,81 Cu, 20,94 SiO_3, 1,36 Fe_2O_3, 2,48 $CaO \cdot CO_2$, Spur Schwefel. Seit den letzten fünf Jahren sind an 20000 Tonnen Barillakupfer von Corrocorro expedirt. — Am Ural findet sich an mehreren Orten gediegen Kupfer in einem Letten nesterweise; Abel fand in einer Probe 0,034 Ag, 0,011 Bi, Spur Pb und 1,28 As. — Sonstige minder wichtige Fundorte: Harz, Westerwald, Cornwall, Fahlun, Ungarn ꝛc.

Nach Wibel ist das metallische Kupfer, sowie das häufig beibrechende Rothkupfererz in den meisten Fällen durch die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf die ursprünglichen Kupferoxydsalze gebildet*). Nach Anderen ist das Kupfer durch elektrochemische Thätigkeit ausgeschieden und durch Desoxydation des Chlorkupfers mittelst Wasserstoffs.

b) **Geschwefelte Kupfererze.** Dieselben sind das Hauptmaterial für die Kupfergewinnung und geben bei Abwesenheit von Antimon und Arsen ein gutes Product.

Kupferglanz (Kupferglas, Chalkosin, von χαλκός, Kupfer), Cu_2S mit 79,7 Cu und gewöhnlich etwas Ag und Fe. Krystallisirt rhombisch, gewöhnlich derb eingesprengt, in Platten und Knollen, spec. Gew. 5,5 bis 5,8, Härte 2,5 bis 3, Bruch muschlig bis uneben, sehr mild, schwärzlich bleigrau, oft bunt angelaufen, Strich glänzend, giebt beim Erhitzen im Kolben nichts Flüchtiges, färbt die Löthrohrflamme bläulich, schmilzt auf Kohle unter Entwicklung von schwefliger Säure und Sprühen leicht im Oxydationsfeuer, erstarrt im Reductionsfeuer, giebt mit Soda ein Kupferkorn und löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel zu einer blauen Flüssigkeit. Von ähnlichen Mineralien sind Eisenglanz, Magneteisenstein und Chromeisenstein unschmelzbar, Rothkupfererz entwickelt keine schweflige Säure, Buntkupfererz schmilzt zu einer magnetischen Kugel, Glaserz giebt in Salpetersäure eine farblose Lösung; Fahlerz, Buntkupfererz, Rothkupfererz, Eisenglanz, Magneteisen und Chromeisenstein lassen sich mit dem Messer nicht schneiden und werden durch Schaben nicht glänzend.

Findet sich auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge, meist in Begleitung anderer Kupfererze, z. B. in Cornwall, Mansfeld, Frankenberg in Hessen (Frankenberger Kornähren, kleine Zweige und Zapfen von zu Kupferglas vererzten Coniferen), Banat, Toscana, Chili ꝛc. Eins der werthvollsten Kupfererze.

Buntkupfererz (Bornit, nach dem österreichischen Metallurgen v. Born), **Erubescit**, von erubescere, erröthen), $3\,Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ mit 55,60 Cu, 16,36 Fe und 28,04 S. Nach Rammelsberg kommen Varietäten vor, welche 56 bis 58, 60 bis 64 und sogar bis 70 Proc. Kupfer enthalten. Krystallisirt tesseral, meist derb, eingesprengt, angeflogen; spec. Gew. 4,9 bis 5,1, Härte = 3, Bruch muschlig ins Unebene, Farbe zwischen Kupferroth und Tombackbraun, schön stahlblau, röthlich und grünlich anlaufend; Pulver graulich schwarz. Giebt im Kolben kein Sublimat, wird vor dem Löthrohr schwarz, schmilzt zur grauen magnetischen Kugel, spröde und im Bruche grauroth; in Salzsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich un-

*) Ueber Bildung der Kupfererze: F. Wibel, Das geb. Kupfer und das Rothkupfererz 1864; Knop in Leonhardt's Jahrb. f. Mineral. 1861, 513; Stapff in Berg- und hüttenmänn. Ztg. 1862, 121.

ter Abscheidung von Schwefel. Kommt meist mit anderen Kupfererzen vor, z. B. in Cornwall, Toscana, Mansfeld, Siegen, Schlesien, Sibirien, Schweden.

Kupferkies (Chalkopyrit, von χαλκός, Kupfer und πυρίτης, Eisenkies, Tomanit), $Cu_2S . Fe_2S_3$ mit 34,59 Cu, 30,52 Fe und 34,89 S; krystallisirt tetragonal, auch kugelförmig, nierenförmig, traubig, derb, eingesprengt, angeflogen. Spec. Gew. 4,1 bis 4,3, Härte 3,5, wenig spröde, Bruch muschlig ins Unebene, messinggelb, goldgelb oder buntanlaufend; Pulver grünlich schwarz. Decrepitirt beim Erhitzen, färbt sich dunkler, entläßt im Kolben etwas Schwefel (9 Proc.), schmilzt auf Kohle unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter Funkensprühen zur innen grauen, außen schwarzen magnetischen Kugel. Färbt mit Salzsäure befeuchtet die Flamme blau. In Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel löslich. Von ähnlichen Mineralien unterscheidet sich Gold durch seine Hämmerbarkeit und größere Schwere, Schwefelkies schlägt am Stahl Funken, Zinnkies giebt auf Kohle einen weißen, nicht flüchtigen Beschlag, Cuban zeigt deutliche hexaedrische Spaltbarkeit, Buntkupfererz geringere Härte, größeres specifisches Gewicht und kupferrothe bis tombackbraune, leicht anlaufende Farbe, Magnetkies Magnetismus, größere Sprödigkeit, graulich schwarzen Strich und fehlenden Kupfergehalt. Das hauptsächlichste Erz für die Kupfergewinnung in Norwegen, Schweden, Ungarn, Harz, Freiberg, Dillenburg, Mansfeld ꝛc.

Von untergeordneter Bedeutung sind Kupferindig, CuS mit 66,48 Cu und 33,52 S, Cuban, $3Cu_2S . Fe_2S_3 + 2(3FeS . Fe_2S_3)$ mit 23,38 Cu, 41,24 Fe und 35,38 S, Silberkupferglanz, $AgS . Cu_2S$ mit 53,08 Ag, 31,19 Cu und 15,73 S u. a.

c) Antimon und Arsen enthaltende Erze. Dieselben erfordern umständlichere hüttenmännische Operationen und geben Kupfer von minderer Qualität. Der Werth der Erze steigt häufig durch einen Silbergehalt (Gültigerze).

Fahlerze (Schwarzerze) in mehreren Species. H. Rose giebt für die Fahlerzmischungen folgende Formel an: $4RS . RS_3 + 2(4Cu_2S . RS_3)$, worin RS = FeS, ZnS und HgS, $RS_3 = SbS_3$ und AsS_3; für Cu_2S kann Ag_2S eintreten. Frankenheim und Rammelsberg sehen die Fahlerze als eine Gruppe isomorpher Mischungen von Schwefelsalzen an, in welchen der Schwefel von Säure und Basis 3 : 4 ist oder als $4RS . R_2S_3$. Als Species unterscheidet man:

Arsenfahlerz (Tennantit), krystallisirt tesseral, auch derb, spec. Gew. 4,3 bis 4,5, Härte = 4, spröde, Bruch uneben, schwärzlich bleigrau ins Eisenschwarze, Strich dunkelröthlich grau, schmilzt mit Arsendampf zu schwarzer magnetischer Schlacke, giebt im Kolben Sublimat von Schwefelarsen, in der offenen Glasröhre arsenige und schweflige Säure. Salpetersäure scheidet daraus Schwefel und arsenige Säure ab, Königswasser löst vollständig, Aetzkali zieht Schwefelarsen aus, durch Säuren aus der Lösung fällbar. Vorkommen hauptsächlich in Cornwall, seltener Freiberg, Schwatz u. a. Zusammensetzung nach Rammelsberg:

Kupfer	51,62
Eisen	1,95
Arsen	19,03
Schwefel	26,61

entsprechend der Formel $3(Cu_2S . FeS) . AsS_3 + 4(Cu_2S . FeS) . AsS_3$, abweichend von der oben angegebenen allgemeinen Mischung.

Antimonfahlerz (Tetraedrit), $4(FeS . ZnS) . SbS_3 + 2[4(AgS . Cu_2S) . SbS_3]$, das silberreichste Fahlerz, krystallisirt tesseral, auch derb und eingesprengt, stahlgrau ins Eisenschwarze, durch Anlaufen oft eisenschwarz, Strich schwarz, giebt im Kolben ein dunkles Sublimat von Schwefelantimon und antimoniger Säure, in der offenen Glasröhre schweflige Säure, weiße Dämpfe und weißes Sublimat. Auf Kohle mit geringem Aufwallen zur schwarzen Kugel schmelzbar und einen in der Hitze gelblichen Zinkbeschlag gebend, welcher von Kobaltsolution grün gefärbt wird. Die äußere Flamme wird grün gefärbt und die geröstete Kugel reagirt mit Flüssen auf Eisen und Kupfer. Salpetersäure scheidet daraus antimonige Säure und Schwefel ab, Aetzkali zieht durch Säuren fällbares Schwefelantimon aus. Vorkommen mit variablem Silbergehalt in Ungarn, am Harz, Freiberg, Siegen, Wolfach ꝛc. Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Kupfer	35,7	34,48	37,18	34,59	37,95	14,81	30,47
Silber	8,9	4,97	1,58	3,18	0,67	31,29	10,48
Eisen	4,5	2,27	3,94	6,23	2,24	5,98	3,52
Zink	0,9	5,55	5,00	3,43	2,52	0,99	3,39
Antimon	26,8	28,24	28,05	27,64	28,78	24,63	26,56
Schwefel	24,1	24,73	25,22	25,54	25,82	21,17	24,80
Blei	—	—	—	—	—	—	0,78

a Von Clausthal nach Sander. b Grube Zilla bei Clausthal nach Rose. c Von Andreasberg nach Kuhlemann. d Von Silbersegen bei Clausthal nach Kuhlemann. e Aus dem Rammelsberg bei Goslar nach Kerl. f Von Freiberg nach Rose (weißgültig). g Von Neudorf am Harz nach Rammelsberg.

Die silberreiche Varietät von Freiberg (f) rechnet man wohl zum Weißgültig, ist auch Polytelit (von πολυτελής kostbar) genannt.

Antimon-Arsenfahlerze, und zwar quecksilberfreie und quecksilberhaltige. Dieselben zeigen die Reactionen der beiden vorhergehenden Arten, geben namentlich mit Soda auf Kohle Arsengeruch. Die quecksilberhaltigen geben entweder schon in der Glasröhre ein graues Sublimat von Schwefelquecksilber oder doch Quecksilberkügelchen beim Erhitzen mit Soda in der Glasröhre. Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Kupfer	38,42	37,98	39,18	38,41	37,54	34,57	35,80
Silber	0,83	0,62	—	0,69	—	—	0,33
Eisen	1,52	0,86	6,99	2,29	5,21	2,24	1,89
Zink	6,85	7,29	—	6,50	1,07	1,34	6,05
Quecksilber	—	—	—	—	7,87	15,57	2,70
Antimon	25,27	23,94	23,66	19,71	19,34	21,35	27,47
Arsen	2,26	2,88	4,40	4,98	4,23	Spr.	Spr.
Schwefel	25,03	25,77	25,64	25,52	24,74	22,96	24,17
Bergart	—	—	—	0,36	—	0,80	—

a bis d quecksilberfreie Fahlerze. a Von Dillenburg nach Rose. b Von Kapnik nach Demf. c Aus Corn-

wall nach Wittstein. d Von Müsen nach Sandmann.

e bis g quecksilberhaltige Fahlerze. e Von Kotterbach bei Schmöllnitz nach Scheidhauer. f Von Schwatz in Tyrol nach Weidenbusch. g Aus Val di Castello in Toscana nach Kersten. Der Quecksilbergehalt beträgt 0,5 bis 17 Proc., meist nur 4 bis 6 Proc. Die Analysen der quecksilberhaltigen Fahlerze, auch Spaniolith (von σπάνιος, selten), geben nur zum Theil die oben erwähnte Formel.

Krystallisirte Fahlerze lassen sich höchstens mit Zinkblende verwechseln, welche letztere aber bei Unschmelzbarkeit einen weißen Strich und deutliche Blätterdurchgänge hat. In derbem Zustande sind sie ähnlich: Magneteisen, Chromeisenstein und Eisenglanz, diese aber unschmelzbar und bedeutend härter; Glaserz und Kupferglanz lassen sich schneiden und schmelzen ohne Rauch; Arsenkies ist härter, silberweiß und giebt Arsengeruch beim Zerschlagen und Schmelzen; Antimonglanz schmilzt an der Kerzenflamme und ist auf Kohle völlig flüchtig; Bournonit giebt Bleibeschlag.

Bournonit, nach Graf Bournon (Spießglanzbleierz), $3\,Cu_2S \cdot SbS_3 + 2\,(3\,PbS \cdot SbS_3)$ mit 13,03 Cu, 42,54 Pb, 24,71 Sb und 19,72 S, krystallisirt rhombisch, auch derb, in körnigen Massen, eingesprengt und angeflogen. Spec. Gew. 5,7 bis 5,9, Härte 2,5 bis 3, Bruch uneben bis muschlig, spröde, stahlgrau, ins Bleigraue und Eisenschwarze, stark glänzend. Giebt in der offenen Glasröhre schweflige Säure, flüchtige antimonige Säure und nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd. Schmilzt auf Kohle unter starkem Rauche zur schwarzen Kugel, giebt Bleibeschlag und nach längerem Blasen mit Soda ein Kupferkorn. Salzsäure darauf gebracht, färbt die Flamme schön blau. Salpetersäure giebt eine blaue Auflösung unter Abscheidung von Schwefel, Antimonoxyd und schwefelsaurem Bleioxyd, Kalilauge zieht einen Theil Schwefelantimon aus. Unterscheidet sich von Antimonglanz, Plagionit, Zinkenit und Braunstein durch den glänzenden muschligen Bruch und das Schmelzen zur schwarzen Kugel, Braunstein ist unschmelzbar und giebt keinen Antimonrauch, Antimonglanz läßt sich ganz verflüchtigen, Zinkenit oder Plagionit enthalten kein oder nur Spuren Kupfer, Fahlerz enthält kein Blei. Vorkommen am Harz (Harzgerode, Wolfsberg, Neudorf, Clausthal, Andreasberg), Kapnik (Rädelerz), Frankreich, England, Mexico. Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.
Kupfer	12,65	12,38	13,34	12,99
Blei	40,84	41,91	41,31	40,24
Eisen	—	—	2,35	2,28
Mangan	—	—	0,18	0,17
Antimon	26,28	26,08	24,42	23,79
Schwefel	20,31	19,62	19,30	18,81
Quarz	—	—	—	2,60

a Von Neudorf nach Rose. b Von Wolfsberg nach Rammelsberg. c und d von Clausthal nach Kerl und Kuhlemann.

Von minderer Bedeutung ist der Enargit (von ἐναργής, deutlich, wegen der deutlichen Spaltbarkeit), $3\,Cu_2S \cdot AsS_5$ mit 48,60 Kupfer, 18,82 Arsen und 32,58 Schwefel. Kommt massig zu Morococha auf den Cordilleren von Peru in einer Höhe von 15000 Fuß vor.

d) Oxydirte Kupfererze. Wegen ihrer Reinheit liefern dieselben ein ausgezeichnetes Product, kommen aber seltener in größeren Mengen vor.

Rothkupfererz (Cuprit, Kupferroth), Cu_2O mit 88,8 Kupfer und 11,2 Sauerstoff, krystallisirt tesseral, auch derb, krystallinisch körnig, dicht und erdig. Spec. Gew. 5,7 bis 6, Härte 3,5, spröde, cochenilleroth ins Bleigraue und Ziegelrothe mit bräunlich rothem Strich und metallähnlichem Demantglanze, durchscheinend bis undurchsichtig. Färbt die äußere Flamme grün, nach dem Befeuchten mit Salzsäure blau, giebt auf Kohle ein sich mit einer schwarzen Rinde bedeckendes Kupferkorn; in Salzsäure löslich zu einer braunen, durch Wasser mit weißer Farbe fällbaren, in Salpetersäure zu einer blauen Flüssigkeit. Giebt im Gemenge mit Brauneisenstein sogenanntes Ziegelerz. Rothkupfererz unterscheidet sich von Blende, Magneteisen, Zinnober und Rothgültigerz durch die Farbe des Striches, durch die Reducirbarkeit zu einem Kupferkorn und durch die blaue Lösung in Ammoniak. Vorkommen in Südaustralien, Sibirien, Peru, Spanien; als haarförmiges Rothkupfererz (Kupferblüthe) hauptsächlich in Rheinbreitenbach, Cornwall, Moldawa.

Kupferschwärze (Tenorit, nach dem Präsidenten der neapolitanischen Akademie, Tenore, Schwarzkupfererz), CuO mit 79,86 Cu und 20,14 O, in dünnen Tafeln, feinschuppig und erdig, metallisch glänzend, braun durchscheinend, dunkelstahlgrau bis schwarz. Unschmelzbar, sonst sich vor dem Löthrohr wie Rothkupfererz verhaltend; in Salzsäure mit grüner, in Salpetersäure mit blauer Farbe löslich. Aehnlich gefärbte Glimmer haben weniger Metallglanz, sind schwer schmelzbar und geben keine Kupferreaction. Findet sich zu Copper-Harbor am Obernsee in verhüttungswürdiger Menge.

e) Kupfersalze. Dieselben liefern, wenn sie nicht arsen- oder antimonhaltig sind, ein gutes Kupfer.

Malachit (von μαλάχη, Malve), $2\,CuO \cdot CO_2 + aq.$ mit 71,94 CuO (58 Cu), 19,91 CO_2 und 8,15 HO, krystallisirt monoklinometrisch, derb, fasrig, haar- und nadelförmig; spec. Gew. 4, Härte 3,5 bis 4, Demantglanz, seidenglänzend und matt, smaragd- bis spangrün, Strich etwas heller, durchscheinend bis undurchsichtig, Bruch fast muschlig. Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt auf Kohle und giebt ein Kupferkorn; in Säuren unter Brausen, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löslich. Kommt bald in größeren Massen (Ural, Südaustralien, Südamerika, Irland), bald nur in geringeren Mengen als Zersetzungsproduct kiesiger Erze vor (Stadtbergen in Westphalen, Rheinbreitenbach, Twiste im Waldeckschen rc.). Dient als Kupfererz und wird mechanisch verarbeitet.

Lasur (Lasurit), $3\,CuO \cdot 2\,CO_2 + aq.$ mit 69,22 CuO (55,2 Cu), 25,56 CO_2 und 5,22 HO, krystallisirt monoklinometrisch, auch derb und eingesprengt, spec. Gew. 3,5 bis 3,8, Härte 3,5 bis 4,25. Lasurblau mit fast diamantartigem Glasglanz und smalteblauem Strich, durchscheinend, Bruch muschlig,

spröde. Verhalten vor dem Löthrohr und zu Säuren wie Malachit. Unterscheidet sich von Lasurstein und Vivianit durch das Brausen mit Säuren und das Verhalten vor dem Löthrohr; die heller gefärbte krystallinische Bleilasur ist weniger hart und scheidet mit Salzsäure Chlorblei ab. Vorkommen in Chessy bei Lyon, Moldawa, Banat, Altai, Ungarn, Harz ꝛc. Dient zur Kupfergewinnung und als blaue Farbe (Bergblau).

Kieselkupfer von verschiedenen Silicirungsstufen und Wassergehalten. Als technisch wichtig ist besonders anzuführen der Kieselmalachit (Kupfergrün, Kupfersinter, Chrysokoll), $3\,CuO \,.\, 2\,SiO_3 + 6\,HO$ mit 44,82 CuO (35,7 Cu), 34,83 SiO_3 und 20,35 HO, traubig, nierenförmig, derb, spec. Gew. 2 bis 2,2, Bruch muschlig, eben oder kleinsplittrig, Wachsglanz, durchscheinend, spangrün, himmelblau, grünlich weiß, Strich grünlich weiß. Giebt im Kolben Wasser, färbt sich im Oxydationsfeuer schwarz, im Reductionsfeuer roth, ohne zu schmelzen, mit Phosphorsalz Reactionen auf Kupfer und Kieselskelett, mit Soda Kupferkorn, von Salzsäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzbar. Häufiger Begleiter des Malachits und anderer Kupfererze. Vorkommen: Altai, Ural, Tyrol, Norwegen, Chili, Cornwall ꝛc. Giebt im Gemenge mit Brauneisenstein Kupferpecherz. — Sonstige Kupfersilicate sind noch das Kupferblau mit 36,3 Proc. Cu und der Dioptas, $3\,CuO \,.\, 2\,SiO_3 + 3\,HO$ mit 39,9 Cu.

Atakamit (Salzkupfererz, Smaragdochalcit), $CuCl + 3\,(CuO \,.\, HO)$ mit 56 CuO, 15 Cu (zusammen 59,4 Cu), 16 Cl und 12 Wasser (es kommen auch wasserreichere Arten vor, z. B. $2\,(CuCl + 3\,CuO) + 9\,HO$ mit 56 Cu); krystallisirt rhombisch, auch strahlig und dicht. Spec. Gew. 4 bis 4,3, Härte 3 bis 3,5, grün, Strich apfelgrün, Glasglanz, durchscheinend. Giebt im Kolben Wasser und ein graues Sublimat, färbt die Flamme blaugrün, giebt auf Kohle einen bräunlichen und einen graulichweißen Beschlag, schmilzt und liefert ein Kupferkorn, in Säuren mit Ammoniak leicht löslich. Von ähnlichen Kupfersalzen unterscheidet sich: Phosphatkupfer durch seine sammetschwarze Oberfläche und schön dunkelgrünen Bruch; Arsenkupfer sind bouteillen- oder olivengrün und entwickeln auf Kohle Arsengeruch; die salpetersaure Lösung des Atakamits giebt mit salpetersaurem Silber einen weißen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag. Vorkommen in Chili und Bolivia in großer Menge, in Schwarzenberg in Sachsen, im Nassauischen ꝛc.

Phosphorkupfer (Kupferphosphat) von variabler Zusammensetzung, z. B. als Libethenit, nach Libethen in Ungarn benannt, blättriges Olivenerz, $3\,CuO \,.\, PO_5 + CuO \,.\, HO$ mit 53,1 CuO, Tagilith, von Nischne Tagilsk $(3\,CuO \,.\, PO_5 + 2\,HO) + CuO \,.\, HO$ mit 49,4 Cu, Dihydrit, $3\,CuO \,.\, PO_5 + 2\,(CuO \,.\, HO)$ mit 55 Cu, Ehlit, von Ehl am Rhein $(3\,CuO \,.\, PO_5 + HO) + 2\,(CuO \,.\, HO)$ mit 53,5 Cu u. a. Diese Phosphate besitzen eine grüne Farbe, geben beim Erhitzen im Kolben Wasser und schwärzen sich, färben die Löthrohrflamme schwach, nach dem Befeuchten mit Salzsäure aber deutlich blau; schmelzen zu schwärzlichen, krystallinisch erstarrenden Massen; geben mit Soda Kupferkörner. Finden sich unter Anderm am Ural und bei Rheinbreitenbach.

Kupferarseniate, arsensaures Kupferoxyd mit variabeln Mengen von Kupferoxydhydrat, z. B. als Olivenit, $3\,CuO\,(AsO_5 \,.\, PO_5) + CuO \,.\, HO$ mit 45,2 Cu, Euchroit $(3\,CuO \,.\, AsO_5 + 6\,HO) + CuO \,.\, HO$ mit 37,5 Cu, Kupferglimmer $(3\,CuO \,.\, AsO_5 + n\,HO) + 5\,(CuO \,.\, HO)$ mit 35,5 bis 46,3 Cu u. a. Farbe blau, grün, gelb bis braun, geben im Kolben Wasser, färben die Flamme blaugrün, schmelzen unter Entwicklung von Arsendämpfen zu spröden, innen weißen Königen, welche mit etwas Kornblei zusammengeschmolzen, von der Schlacke getrennt und mit Borsäure im Oxydationsfeuer behandelt, ein Kupferkorn geben. Von Chili aus kommt ein Erz mit 30 bis 35 Proc. Kupfer in den Handel. (Künstliche Darstellung der Kupferarseniate nach Debray in Liebig's Jahresbericht 1860, S. 72.)

Kupfervitriol (Chalkanthit, von χάλκανθον des Dioskorides), $CuO \,.\, SO_3 + 5\,HO$ mit 31,85 CuO (25,3 Cu), 32,07 SO_3 und 36,08 HO, krystallisirt triklinometrisch, auch stalaktitisch und als Ueberzug, hat Glasglanz, spec. Gew. 2,213, Härte 2,25, Bruch muschlig, dunkelhimmelblau, durchsichtig bis durchscheinend, Geschmack metallisch. Giebt beim Erhitzen im Kolben Wasser und wird weiß, beim Rösten auf Kohle schweflige Säure, mit Soda ein Kupferkorn. Löslich in Wasser mit blauer Farbe. Kommt z. B. von Südamerika und Mexico aus nach den englischen Kupferhütten und bildet einen Hauptbestandtheil der auf Cementkupfer benutzten Gruben- oder Cementwasser (Ungarn, Wiclow, Anglesea, Rammelsberg); findet sich auch in Gruben als secundäres Erzeugniß aus Schwefelkupfer krystallisirt.

Die Gewinnung und mechanische Aufbereitung der Kupfererze geschieht ähnlich wie die der Bleierze (I. 859), nur müssen bei den geringeren specifischen Gewichten die Schlämmarbeiten mit größter Vorsicht und bei öfterer Repetition vorgenommen werden.

Probiren der Kupfererze*). Dieses kann auf trocknem oder nassem Wege geschehen, welcher letztere neuerdings auf Hüttenwerken wegen seiner präciseren Resultate häufig angewendet wird.

A. Trockne Kupferproben. Man unterscheidet die deutsche und englische Kupferprobe. Beide beruhen auf derselben chemischen Thatsache, der größeren Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel und der geringeren zu Sauerstoff, während die das Kupfer begleitenden anderen Metalle (Eisen, Zink, Blei ꝛc.) das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Erstere Probe führt rascher zum Ziele, als letztere, indem diese den englischen Flammofenproceß nachahmt und Schlüsse auf die Qualität des zu erwartenden Kupfers zuläßt. Beide erfordern viel Uebung, sind langwierig und geben, namentlich bei ärmeren Substanzen, unsichere Resultate, weshalb sie vielfach durch nasse Proben auf Hüttenwerken verdrängt sind.

*) B. Kerl, Metallurgische Probirkunst. Leipzig 1866. S. 169 und 467.

1) Deutsche Kupferprobe. Dieselbe kann ein Rösten, Schwarzkupferschmelzen und Gaarmachen des Schwarzkupfers erfordern. Geschwefelte oder schwefelsaure Salze enthaltende Erze bedürfen stets der ersteren vorbereitenden Operation, oxydische und gesäuerte schwefelfreie Substanzen können gleich der zweiten unterworfen werden und Legirungen gleich der dritten.

a) Rösten. 1 Probircentner (3,75 bis 5 Grm.) geschwefelter Erze wird in der Weise abgeröstet, wie Bd. I. S. 871 beim Probiren der Bleierze ausführlich beschrieben worden. Da es bei Kupfererzen ꝛc. darauf ankommt, den Schwefel vollständig auszutreiben, so muß das Aufreiben und Glühen mit Kohle mehrmals wiederholt und zuletzt stets mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt werden. Das Röstgut besteht dann im Wesentlichen aus den Oxyden der im Probirgut enthaltenen Metalle, aus Erden und wohl antimon- und arsensauren Metalloxyden, welche sich beim Rösten schwieriger zerstören lassen, als die schwefelsauren, übrigens aber nicht weiter schaden.

b) Schwarzkupferschmelzen. Dieses bezweckt das Verschlacken der Erden und fremder Metalloxyde, während das zu Sauerstoff weniger verwandte Kupfer sich reducirt. Soll der Proceß gut gelingen, so muß einmal die richtige Menge solvirender Zuschläge für die fremden Oxyde, dann besonders eine richtige Schmelzhitze gegeben werden. Ist diese zu niedrig, so bleibt Kupferoxydul unreducirt und verschlackt sich, ist sie zu hoch, so reduciren sich auch fremde Metalloxyde in größerer Menge, ihr Radical geht ins Kupfer und erschwert dessen Gaarmachen, wenn dasselbe sehr unrein. Da man die Temperatur nicht vollständig in der Gewalt hat, so wendet man sie lieber etwas zu hoch als zu niedrig an und erhält dann ein mit fremden Metallen mehr oder weniger verunreinigtes Kupfer (Schwarzkupfer). Bei der Strengflüssigkeit des Kupfers giebt man zur Beschickung wohl noch Leichtschmelzigkeit herbeiführende Ansammlungsmittel (Antimon, Arsen, Antimonoxyd, Glätte), welche beim Gaarmachen wieder entfernt werden. Bei eisenarmen Erzen empfiehlt sich auch ein Zuschlag von 1 bis 10 Proc. Eisenfeile, weil das Eisen das Kupfer vor Verschlackung schützt.

Eine für viele Fälle passende Beschickung besteht aus 1 Ctnr. des gerösteten oder oxydischen Erzes, 10 Pfd. Arsen (oder 25 Pfd. Antimon), 25 Pfd. (1 Probirlöffel voll) Borax, 30 bis 50 Pfd. (2 Löffel voll) Glas und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Ctnr. schwarzem Fluß (I. 863), dargestellt durch Verpuffen von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Th. schwefelfreien Weinsteins mit 1 Th. Salpeter.

Man reibt das Probirgut mit $\frac{1}{3}$ schwarzem Fluß, dem Ansammlungsmittel und der etwa erforderlichen Eisenfeile in einem Mörser zusammen, thut das Gemenge in eine Kupfertute (I. 863, Fig. 190), darauf die übrigen $\frac{2}{3}$ schwarzen Fluß, dann Borax und Glas, darüber eine Decke von 2 bis 3 Ctnr. schwefelfreiem Kochsalz und darauf ein Stückchen Kohle. Die bedeckten Tuten werden entweder im Muffelofen (I. 866) oder im Windofen (I. 864) einer $\frac{1}{2}$- bis $\frac{3}{4}$-stündigen oder längeren Hitze ausgesetzt, welche zuletzt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde Gelbrothgluth sein muß. Bei Anwendung eines Muffelofens legt man Kohlen um die Tuten herum. Die Tuten werden dann herausgenommen und nach dem Erkalten zerschlagen. Bei gut gerathenen Proben zeigt sich eine wohlgeflossene grüne oder schwarze, nicht rothe Schlacke über dem runden Metallkönig, welcher bei Zusatz von Ansammlungsmitteln grau oder schwarz und spröde erscheint, sonst aber mehr oder weniger kupferfarben und geschmeidiger. Eine rothe Schlacke deutet auf Kupferverschlackung in Folge zu geringen Kohlenstoffgehalts des schwarzen Flusses oder eines zu großen Zusatzes von Solvirungsmitteln (Borax, Glas) oder einer nicht richtigen, vielleicht auch zu anhaltenden Temperatur. War der Schwefel nicht völlig beim Rösten entfernt, so umgiebt den König eine dunkle kupferhaltige Lechschicht, welche leicht abspringt und zu Kupferverlusten führt. Auch ist dann der König kupferhaltig und sprüht beim Gaarmachen.

c) Gaarmachen. Dieses bezweckt durch ein oxydirendes Schmelzen mit Borax die Oxydation und Verschlackung der im Schwarzkupfer enthaltenen fremden Metalle, während reines Kupfer zurückbleiben soll. Es kommt nur darauf an, den Proceß dann zu unterbrechen, wenn die fremden Metalle verschlackt sind und das Kupfer anfängt, sich ebenfalls zu verschlacken. Dieses pflegt bei richtig geleiteter Temperatur nicht eher zu geschehen, als die Ansammlungsmittel (Antimon, Arsen), welche noch später als die fremden Metalle weggehen, entfernt sind, was sich durch Aufhören des Rauchens zu erkennen giebt.

Beim Gaarmachen auf dem Scherben mit Borax macht man zunächst den Scherben (S. 914) ganz wie bei der Kobaltnickelprobe (S. 914) im Muffelofen zwischen Kohlen weißglühend, setzt in einem Papiertütchen (Skarnitzel) 20 bis 40 Pfd. Borax auf, läßt diesen völlig in Fluß kommen, setzt den antimonhaltigen König auf, läßt bei geschlossener Muffel möglichst rasch einschmelzen und dann durch die theilweise geöffnete Muffelmündung Luft zutreten, wobei die fremden Bestandtheile oxydirt und vom Borax aufgelöst werden. Während dessen ist das Korn oberflächlich trübe, dann wird es blank, raucht aber noch von Antimon, und sobald das Rauchen aufgehört hat und das Korn die dem reinen Kupfer eigenthümliche meergrüne Farbe zeigt, so ist die Gaare eingetreten. Man nimmt den Scherben heraus, kühlt ihn vorsichtig unterwärts auf Wasser, zieht ihn dann mehrmals durchs Wasser und entschlackt. Auf dem Bruche muß der geschmeidige König Kupferfarbe zeigen, welche indeß eine nicht ganz reine ist, weil immer etwas Antimon darin zurückbleibt, welches aber vernachlässigt werden kann. Hat man Arsen als Ansammlungsmittel angewendet, so ist das Aufhören des Rauchens nicht so deutlich zu gewahren. Bei sehr unreinem Kupfer muß dasselbe wiederholt mit Borax behandelt werden, ehe dasselbe die Kennzeichen der Gaare zeigt.

Ein Gaarmachen auf der Kapelle mit Blei findet meist nur mit bleihaltigem Schwarzkupfer Statt. Man macht in der Muffel zwei neben einander stehende Kapellen (s. Silber) sehr heiß, setzt auf die eine das Schwarzkupfer, je nach dessen Bleigehalt mit der zwei- bis vierfachen Menge Kornblei in ein Skarnitzel ge-

wickelt, thut auf die andere Kapelle dieselbe Menge Gaarkupfer und Blei, wie bei der Hauptprobe, und schmilzt bei hoher Temperatur und geschlossener Muffelmündung möglichst rasch ein. Sobald das Metallbad hell erscheint und dampft (das Antreiben), öffnet man die Muffel theilweise, wobei sich das Blei orydirt, seinen Sauerstoff an die fremden Metalle im Kupfer abgiebt, eine Verbindung von Bleioryd mit den fremden Oryden sich bildet, diese sich in die poröse Kapelle zieht und nach erfolgter völliger Orydation des Bleies und der Unreinigkeiten das Kupfer zurückbleibt. Dieser Moment (das Blicken) wird dadurch erkannt, daß die treibende Bewegung aufhört, sich keine Glättperlen mehr zeigen und das Kupfer bei meergrüner Farbe ruhig wird. Da das Blei immer einen Theil Kupfer auflöst, so will man den entstandenen Verlust durch die Gegenprobe mit reinem Gaarkupfer ermitteln. Was letzteres an Gewicht verloren hat, rechnet man dem vom Schwarzkupfer erhaltenen König zu. Damit sich nach stattgehabtem Blick das Kupfer nicht orydirt, wirft man mittelst eines langgestielten Löffels Kohlenstaub auf die Probe und taucht die noch glühende Kapelle rasch in Wasser. Probe und Gegenprobe müssen in möglichst gleicher Temperatur ausgeführt werden.

Bei einem größeren Nickel- und Kobaltgehalt der Erze gelingt das Gaarmachen in vorhinniger Weise nicht, weil sich diese Metalle ähnlich wie Kupfer verhalten. Man muß dann das Erz zuvor in schwefelsaure oder salzsaure Lösung bringen, das Kupfer durch Eisen ausscheiden und dasselbe dann, wie beim Schwarzkupferschmelzen näher angegeben, beschicken.

2) Englische oder cornische Kupferprobe. Diese Probe ahmt, wie bemerkt, den englischen Kupferhüttenproceß nach und giebt gegen das Ausbringen im Großen 8 bis 9 Proc. Kupfer weniger. Bei ärmeren Erzen steigt dieser Verlust noch mehr. Je nachdem das Probirgut Kupfer im geschwefelten, orydirten oder metallischen Zustande enthält, kommen ähnliche Modificationen wie bei der deutschen Probe vor. Die Größe der Einwage richtet sich nach dem ungefähr abzuschätzenden Kupfergehalt, sie beträgt z. B. bei Erzen unter 10 Proc. Gehalt 400 Grain (etwa 26 Grm.), bei 10 bis 30 Proc. 200 und bei noch reicheren 100 Grain. Folgende Operationen können vorkommen:

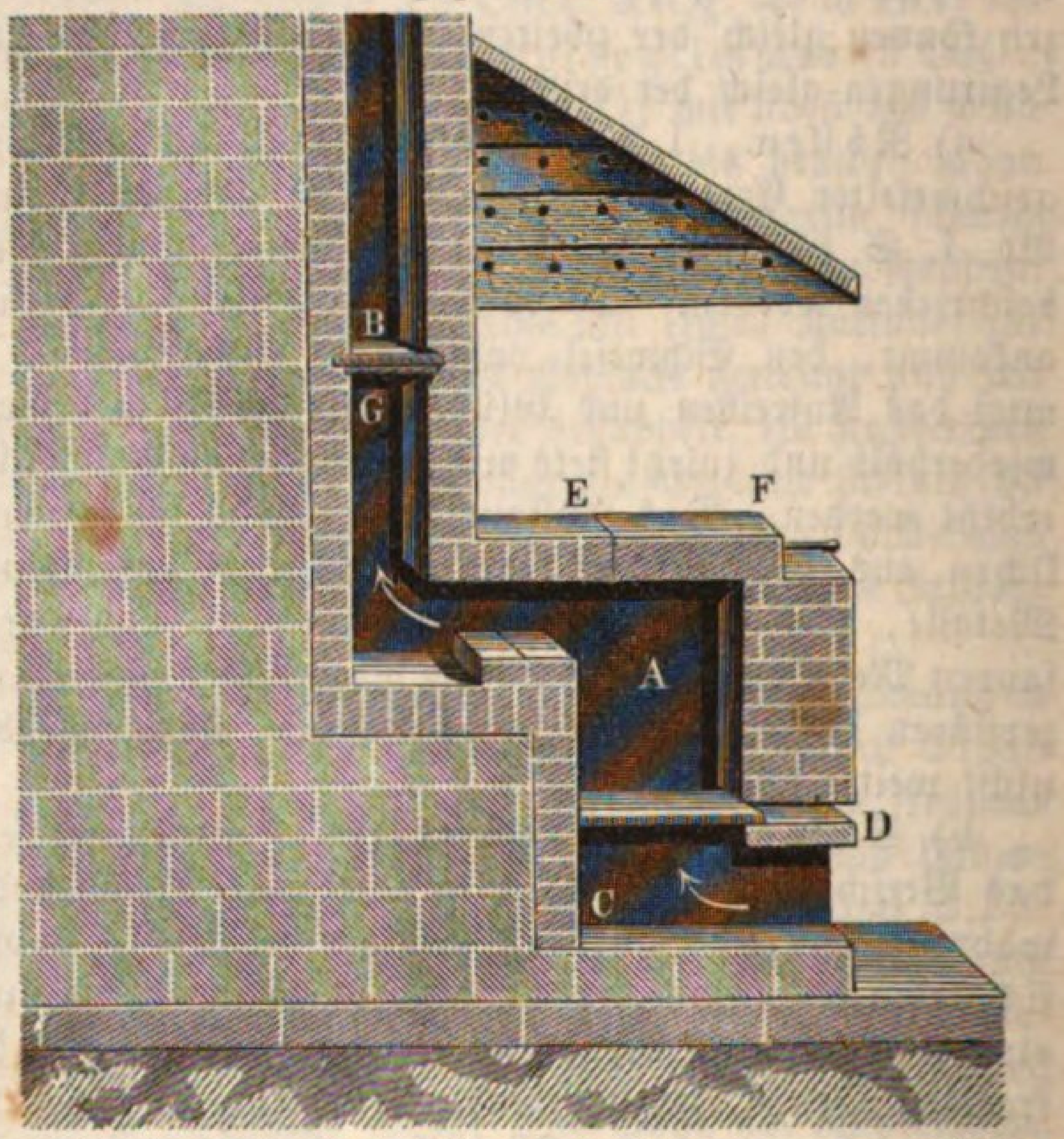
a) Rösten. Schwefelreiche Erze werden in einem cornischen Tiegel *a* (Fig. 1038) von 80 M.-M. oberem äußeren und 46 M.-M. unterem Durchmesser bei 84 M.-M. Höhe 10 bis 30 Minuten geröstet, wobei der Tiegel in einem unbedeckten Windofen (I. 864) (Fig. 1039) von etwa 46 Centimeter Tiefe, 24 Centimeter Breite und 30 Centimeter Länge zwischen Kohks steht und sein Inhalt mit einem Eisenspatel umgerührt wird, bis die blaue Schwefelflamme aufhört und das sandig gebliebene Röstgut äußerlich braunroth und innen schwarz erscheint. *A* Ofenschacht. *B* Esse. *C* Aschenfall. *D* Oeffnung zum Eintragen der Roststäbe. *EF* Deckel. *G* Register.

Fig. 1038.



b) Rohsteinschmelzen. Das noch hinreichend schwefelhaltige Röstgut wird in demselben Tiegel mit 200 bis 250 Grain Borax, 200 Grain Aetzkalk, 200 Grain Flußspath, 150 Grain Glas und 50 bis 100 Grain Quarz gemengt, eine Kochsalzdecke gegeben, der Tiegel bedeckt und sein Inhalt während etwa einer halben Stunde bei guter Hitze eingeschmolzen, um Erden und fremde Metalloryde zu verschlacken, das Kupfer aber in einem Rohstein mit 40 bis 60 Proc. Kupfer anzusammeln, welches sich bei diesem Gehalt leicht zerkleinern und rösten läßt. Solche Könige sind bronzefarben, glänzend, oberflächlich conver, rissig und spaltig; mit zunehmendem Kupfergehalt sind sie mehr rund, äußerlich sehr glatt und blank bei halbmetallischem Glanz und dunkler Farbe, auf dem Bruche muschlig, dicht und stark stahlblau, härter und beim Rösten leichter sinternd. Aermere Steine sind messinggelb bis eisengrau, matt, äußerlich rauh, oberflächlich mehr flach und zuweilen blasig, härter und schwieriger zu zerkleinern. Ein geübtes Auge erkennt den Zustand des Steins, um dem entsprechend bei Wiederholung der Probe bei zu armen Steinen Zuschläge von Salpeter, bei zu reichen oder zu stark abgerösteten Zuschläge von Schwefel und Weinstein zu geben. Die geschmolzene Masse wird in einen eisernen Einguß gegossen, dieser in Wasser gekühlt und der König vorsichtig entschlackt.

Fig. 1039.



c) Rösten des Rohsteins. Der in einem messingenen Mörser zerstoßene Stein wird in einem etwas kleineren Tiegel *b* (Fig. 1038) von 60 M.-M. Höhe und 68 M.-M. oberem Durchmesser wie vorhin im Windofen etwa 1 Stunde geröstet, anfangs unter öfterem Umrühren, oder man röstet besser den auf mehrere Röstscherben vertheilten Stein in gewöhnlicher Weise (I. 871).

d) Schwarzkupferschmelzen. Je nach der beobachteten Beschaffenheit des Rohsteins, hauptsächlich nach seinem Kupfergehalt, nimmt man beim Beschicken namentlich den Zusatz von Salpeter und Weinstein. Der geröstete Stein wird im Tiegel zusammengemengt mit 50 bis 200 Gr. Weinstein, 10 bis 50 Gr. Sal-

peter und 20 bis 30 Gr. Borax. Nachdem eine Kochsalzdecke gegeben, schmilzt man ein, fügt nach 10 Minuten, wenn Alles im Fluß ist, noch etwas weißen Fluß nach und gießt den Inhalt in den Einguß. Oxydirten und gesäuerten Erzen setzt man noch 20 bis 30 Gr. Kalk und etwas Eisenoxyd zu. Bei Mangel an Kohle, zu viel Borax, zu niedriger, zu hoher oder zu anhaltender Temperatur verschlackt sich Kupfer und giebt rothe Schlacken, während doch nur die fremden Oxyde verschlackt und das Kupferoxyd reducirt werden soll. Der entschlackte König wird noch gewaschen, d. h. mit einem Löffel voll weißem Fluß (2 Vol. Weinstein und 3 Vol. Salpeter verpufft) und einem Löffel voll Kochsalz umgeschmolzen, wobei dessen Chlorgehalt zur Entfernung von Antimon, Arsen und Schwefel beiträgt.

e) Gaarmachen. Der König wird in dem stark rothglühenden Tiegel rasch für sich eingeschmolzen, sobald er blank geworden und sich Augen zeigen, ½ Löffel voll weißer Fluß und 1 Löffel voll Kochsalz hinzugefügt, wo dann der Salpetergehalt des weißen Flusses die Unreinigkeiten im Schwarzkupfer oxydirt und das Kochsalz in angegebener Weise wirkt. Sobald sich nach abgenommenem Ofendeckel von einem geübten Auge gewahren läßt, daß der Kupferkönig eine meergrüne Farbe zeigt, fügt man nach 3 bis 4 Minuten dieselbe Menge von weißem Fluß und Kochsalz nach, verschließt den Ofen und gießt den Inhalt des Tiegels nach 8 bis 10 Minuten vom Anfange des Schmelzens an in einen mit Theer ausgestrichenen Einguß. Ein gaarer König ist mehr oder weniger flach, oberflächlich orangeroth, weich, hämmerbar und zähe, beim Zerbrechen im Schraubstock zeigt sich ein seidenglänzender Bruch. Ein in Folge zu reichlichen weißen Flusses oder zu lange anhaltender Temperatur übergaar gewordener König zeigt oberflächlich Vertiefungen, körnigen purpurrothen Bruch, rosen- oder carminrothen Ueberzug bei rother, stark anhaftender Schlacke. Ein noch ungaarer König hat keine reine Kupferfarbe und muß mehrmals gefeint werden. Die Gaar- und Schwarzkupferschlacken werden mit 50 bis 100 Gr. Weinstein und 5 bis 10 Gr. Kohlenpulver noch auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses gegaart. Die Anwesenheit von Zinn, Antimon, Kobalt und Nickel erfordert beim Gaarmachen einen Bleizusatz; ein größerer Kobalt- und Nickelgehalt läßt sich aber nur unvollständig entfernen. Zu den Schmelzoperationen bedarf es eines gut ziehenden Ofens.

B. Nasse Kupferproben. Man wendet gewichtsanalytische, volumetrische und colorimetrische Proben an.

1) Gewichtsanalytische Proben. Es empfehlen sich besonders:

a) Die von B. Kerl modificirte schwedische Probe. 1 Probircentner Erz wird in einem Kolben durch Königswasser zersetzt, mit Schwefelsäure bis zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem Filtrat in einem Kolben mittelst eines dicken, etwa 1 bis 1½ Zoll langen Eisendrahtes das Kupfer in der Wärme ausgefällt. Dieses ist vollendet, wenn ein in die Lösung getauchter spitzer Eisendraht sich nicht mehr röthlich überzieht. Man decantirt dann erst mit kaltem, hierauf mit heißem Wasser mehrmals im Kolben, füllt diesen zuletzt ganz mit Wasser an, hält eine Porzellanschale über die Mündung und kippt den Kolben vorsichtig um, wobei Kupfer und Eisen in die Schale fallen. Nachdem der Kolben mit dem noch darin befindlichen geklärten Wasser vorsichtig seitlich abgezogen, reibt man das noch am Eisen haftende Kupfer mit den Fingern ab, gießt das Wasser klar von demselben ab und trocknet das Kupfer vorsichtig bei Zusatz von Weingeist, damit dasselbe nicht oxydirt und schwarz wird. Enthält das Erz Antimon und Arsen, so werden dieselben ebenfalls vom Eisen gefällt und das Kupfer erscheint statt roth schwarz. In solchem Falle löst man dasselbe in wenig Salpetersäure auf, neutralisirt, digerirt etwas mit Schwefelkalium, filtrirt, löst den Rückstand in heißem Königswasser, dampft mit Schwefelsäure ein und fällt das Kupfer nochmals durch Eisen. Die Fällung desselben geschieht nur in salz- und schwefelsaurer Lösung vollständig, nicht in salpetersaurer.

b) Kupfersulfürprobe. 1 Grm. Probirgut (bei sehr reichen Substanzen weniger, bei ärmeren mehr) wird in Königswasser gelöst, mit Schwefelsäure nahe zur Trockne gedampft, mit Wasser verdünnt, filtrirt, das auf 30 bis 50 C.-C. verdünnte Filtrat zum Kochen erhitzt und unterschwefligsaures Natron so lange zugesetzt, bis kein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer mehr entsteht. Damit das Kupfer völlig ausfällt, darf die Lösung nicht zu sauer und das Natronsalz nicht in zu großem Ueberschuß vorhanden sein. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd bedarf es eines größeren Zusatzes von Natronsalz, weil das Kupfer nicht eher auszufallen scheint, als alles Eisenoxyd in Oxydul verwandelt ist. (Da Kupfer mit unterschwefligsaurem Natron bei großem Ueberschuß desselben wegen Bildung eines Doppelsalzes nicht gefällt wird, so fällt man dasselbe besser durch Schwefelwasserstoff.) Der aus Schwefelkupfer und freiem Schwefel bestehende Niederschlag wird decantirt, filtrirt, mit kochendem, Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, vom Filter genommen, dieses verbrannt und die Asche gemeinschaftlich mit dem Schwefelkupfer in einem bedeckten Porzellantiegel mit etwas Schwefelpulver geglüht, bis sich am Deckelrand kein verbrennender Schwefel mehr zeigt. Das zurückbleibende Cu_2S wird im tarirten Porzellantiegel gewogen. Zur Verhütung einer Oxydation kann man im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom glühen (I. 636). Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink werden aus saurer Lösung durch unterschwefligsaures Natron nicht gefällt. Blei bleibt als unlösliches Sulfat zurück, Quecksilber, Arsen, Antimon und Zinn aber werden mit dem Kupfer geschwefelt. Erstere beiden verflüchtigen sich beim Glühen des Schwefelkupfers als Schwefelmetalle, letztere aber müssen zuvor durch Schwefelkalium ausgezogen werden.

Fournet löst kupferhaltige Schwefelkiese in Königswasser, filtrirt, schlägt aus der Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs Schwefelkupfer nieder, filtrirt, wäscht aus, trocknet, verbrennt das Filter, erhitzt Rückstand und Filterasche in einem mit Kohle ausgefütterten lutirten Tiegel (Eisentute), wobei sich Cu_2S und metallisches Kupfer bilden, welche man zusammen wägt. Dann

reibt man die Masse im Achatmörser fein, schlämmt das Cu_2S vom metallischen Kupfer ab, wägt letzteres, findet das Cu_2S aus dem Verlust und berechnet danach den Kupfergehalt.

2) Maßanalytische Kupferproben. Es giebt mehrere gute Titrirproben für Kupfer, welche aber je nach der Anwesenheit fremder Beimengungen einer passenden Modification unterworfen werden müssen. Pelouze's und Parkes' Proben erfordern die Herstellung ammoniakalischer blaugefärbter Flüssigkeiten, welche zweckmäßig auf die Weise erhalten werden, daß man 0,5 bis 1 Grm. oder mehr Probirgut bei einem Kalkgehalt durch Königswasser, sonst durch ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure zerlegt, die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt, aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer ausfällt, dieses filtrirt, auswäscht, in Königswasser löst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und bis auf ein gewisses Volum, z. B. 100 oder 200 C.-C. verdünnt. Dieses Verfahren ist einer directen Behandlung der Kupferlösung mit Ammoniak vorzuziehen, weil dann mitgefälltes Eisenoxyd- und Thonerdehydrat leicht Kupfer zurückhalten und anwesendes Nickel und Kobalt sich auch in Ammoniak mit Färbung lösen und die Reactionen beeinträchtigen.

a) Nach Pelouze's Verfahren erhitzt man 20 bis 40 C.-C. von der ammoniakalischen Lösung in einem Kolben bis auf 65 bis 85° C. und fügt titrirte Schwefelnatriumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe unter Abscheidung von $5\,CuS + CuO$ hinzu. Die Schwefelnatriumlösung ist zweckmäßig so titrirt, daß 50 bis 60 C.-C. davon 1 Grm. Kupfer entsprechen.

b) Parkes versetzt 20 C.-C. der ammoniakalischen Lösung in gewöhnlicher Temperatur mittelst titrirter Cyankaliumlösung, bis die blaue Farbe in Blaßviolett übergeht. Die titrirte Cyankaliumlösung wird erhalten durch Auflösen von 20 bis 30 Grm. käuflichem Cyankalium in 1 Liter Wasser und Titriren der Flüssigkeit auf eine ammoniakalische Kupferlösung, welche in 100 C.-C. 1/2 Grm. Kupfer enthält. Zink und Mangan würden störend wirken, wenn das Kupfer davon nicht vorher als Schwefelkupfer abgeschieden wäre. Silber muß durch Zusatz von etwas Kochsalz oder Salzsäure vorher gefällt werden.

c) Sehr genau, aber hinsichtlich der Herstellung der Normallösungen etwas umständlicher ist de Haen's Probe mit unterschwefligsaurem Natron und Jod (Kerl l. c. S. 466). Salpetersäure und Eisenoxyd müssen dabei abwesend sein. Auch Fleitmann's Verfahren (Fällen des Kupfers durch Zink, Auflösen des Kupfers in Eisenchloridlösung und Titriren des gebildeten Eisenchlorürs durch Chamäleon) giebt gute Resultate.

3) Colorimetrische Proben. Von denselben wird am häufigsten die Heine'sche Probe für kupferarme Substanzen angewendet, wenn die vorhergehenden Methoden keine zuverlässigen Resultate mehr geben. Man stellt sich zunächst Normal- oder Musterflüssigkeiten dadurch her, daß man z. B. auf den Oberharzer Hütten 5, 4, 3, 2, 1 und 1/2 Loth Probirgewicht*) chemisch reines galvanisches Kupfer jedes für sich in einigen Tropfen Salpetersäure löst, mit Ammoniak übersättigt, bis zu einem bestimmten Volum (z. B. 4 Unzen in porzellanen Mensuren) verdünnt, diese Lösungen in ganz gleiche oblonge Gläser von etwa 50 M.-M. Länge, 30 M.-M. Breite und 110 M.-M. Höhe füllt, die Gläser gut verstöpselt und äußerlich signirt. Man bringt nun ein oder mehrere Probircentner Probesubstanz in Lösung, versetzt das Kupfer auf die S. 983 angegebene Weise in ammoniakalische blaue Lösung, mißt deren Volum, thut die Lösung in ein Probeglas von gleichen Dimensionen, wie sie die Gläser für die Musterflüssigkeiten haben, und vergleicht nun die Intensität der Farbe der Probelösung mit der der verschiedenen Musterflüssigkeiten, indem man beide Gläser am Halse neben einander faßt und die schmale Seite derselben gegen ein weißes Papier hält. Stimmt die Probelösung mit keiner der Musterflüssigkeiten in der Intensität überein, so muß man erstere entweder weiter verdünnen, oder durch Abdampfen (was seltener nöthig sein dürfte) concentriren, bis Farbengleichheit vorhanden. Dann mißt man nur das Volum der Probeflüssigkeit und berechnet daraus ihren Kupfergehalt. Stimmte z. B. die Farbenintensität der Probeflüssigkeit mit der der Normalflüssigkeit überein, welche in 4 Unzen 5 Loth Kupfer enthält, und hatte man von der Probeflüssigkeit 2 Unzen, so enthalten diese 2 1/2 Loth Kupfer, welche auf die Menge des angewendeten Probirguts zu vertheilen sind. Bei zu kupferreichen Substanzen würden durch Entstehung zu tiefblauer Farben die Beobachtungsfehler wachsen. Zwar könnte man sich durch starke Verdünnung helfen, aber es würde sich dann ein kleiner Beobachtungsfehler ebenfalls stark multipliciren. Man bestimmt deshalb nach dieser Probe in der Regel nur Kupfergehalte unter 1/2 Proc. und wendet für höhere die vorhergehenden Proben an, hat jedoch auch das colorimetrische Verfahren für höhere Kupfergehalte passend modificirt (Proben von Jacquelin, Hubert, Wagmeister, Eggertz).

Hüttenmännische Kupfergewinnungsmethoden*). Diese zerfallen zunächst in solche auf trocknem und nassem Wege. Letzterer kommt weit seltener in Anwendung, als ersterer, nämlich entweder dann, wenn sich das Kupfer in einer wäßrigen Lösung (Cementwasser) befindet oder bei armen oxydischen und geschwefelten Erzen, welche sich nicht mit Vortheil mehr verschmelzen lassen, oder bei gold- und silberhaltigen Producten (z. B. Lechen, Schwarzkupfer), um die edlen Metalle vollständiger, als dies auf trocknem Wege möglich ist, zu gewinnen.

I. Kupfergewinnung auf trocknem Wege. Diese geschieht entweder in Schachtöfen (deutscher oder continentaler Proceß) oder in Flammöfen (englischer Proceß), und zwar wählt man letzteren hauptsächlich bei billigen und guten Steinkohlen, großen Productionen und Erzen von veränderlicher Beschaffenheit, im entgegengesetzten Falle Schachtöfen. Beide Processe beruhen auf denselben chemischen Grundsätzen,

*) Ein Probircentner = 5 Grm. = 100 Pfd. à 10 Loth à 10 Quint.

*) Kerl, Handb. d. metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 2, S. 329; Percy-Knapp's Metallurgie, Bd. I.

der größeren Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel und der minderen zum Sauerstoff, während die meisten der dasselbe begleitenden Verunreinigungen das gegentheilige Verhalten zeigen. Es kommt darauf an, geschwefelte Erze durch theilweise Abröstung in Oxyde, schwefelsaure Salze und unveränderte oder schwefelärmere Schwefelmetalle zu verwandeln und das Röstgut einem reducirenden und solvirenden Schmelzen zu unterwerfen, wobei die fremden Oxyde (von Eisen, Zink ꝛc.) wegen größerer Verwandtschaft ihrer Radicale zum Sauerstoff von den Solvirungsmitteln verschlackt werden, während das Kupferoxyd sich reducirt und das entstandene Metall von den noch vorhandenen Schwefelungen oder den zu solchen reducirten schwefelsauren Salzen aufgenommen wird. Man erhält hiernach bei dem Schmelzen (Erzschmelzen, Rohschmelzen) zweierlei Producte, Schlacke (vom Schachtofenschmelzen gewöhnlich kupferärmer, als vom Flammofen) und kupferreicheres Schwefelmetall (Rohstein), welches aber noch einen Theil der fremden metallischen Beimengungen enthält. Wollte man durch Todtrösten der Erze allen Schwefel entfernen, um dann aus den gebildeten Oxyden das Kupferoxyd zu Metall reduciren und die fremden Oxyde verschlacken zu können, so würde bei größerer Kupferverschlackung und theilweiser nicht zu umgehender Reduction der fremden Oxyde ein unreines Kupfer (Schwarzkupfer) entstehen, bei dessen Reinigung (Gaarmachen, Raffiniren) ein nur minderes Product erfolgen und stärkere Kupferverschlackung eintreten würde. Man muß deshalb die Erze nur so stark rösten, daß etwa ausgeschiedenes Kupfer hinreichend Schwefel vorfindet, um davon aufgenommen zu werden und Stein bilden zu können. Aus diesem Rohstein muß man nun durch wiederholte Röstungen und solvirend-reducirende Schmelzungen die fremden Metalle successive immer mehr abscheiden, das Kupfer aber in einem immer reicher werdenden Stein (Kupferstein, Concentrationsstein, Spurstein, Mittelstein) concentriren; es entspringen daraus die sogenannten Concentrations-, Spur- oder Doublirarbeiten mit den Rohsteinen. Auf die Anzahl der Repetitionen ist von besonderem Einfluß ein Antimon- oder Arsengehalt der Erze. Wollte man dieselben oder den davon fallenden Rohstein gleich zu stark rösten, so würde man ein antimon- und arsenreiches Schwarzkupfer erhalten, aus dem sich diese beiden Körper selbst bei den größten Kupferverlusten durch Verschlackung nicht völlig abscheiden lassen. In den geringsten Mengen vorhanden, ertheilen sie dem Kupfer Sprödigkeit. Man sucht deshalb durch wiederholte schwächere Röstungen und Steinschmelzungen jene schädlichen Körper allmälig zu verflüchtigen und zu verschlacken, ehe sich Schwarzkupfer erzeugt. Der letzte Stein wird alsdann todtgeröstet und einem reducirenden und solvirenden Schmelzen (Schwarzkupferschmelzen, Schwarzmachen) unterworfen, wobei sich der größte Theil der fremden Metalloxyde verschlackt, ein Theil derselben aber, da man die Temperatur nicht völlig in der Gewalt hat, sich mit dem Kupferoxyd reducirt und ein mehr oder weniger reines sprödes Kupfer (Schwarzkupfer) liefert.

Da beim Todtrösten des Steins im Großen sich nicht aller Schwefel vollständig entfernen läßt, so setzt sich beim Schwarzkupferschmelzen im Schachtofen über dem Schwarzkupfer noch eine dünne Steinschicht (Dünnstein) ab, welche wegen ihres Schwefelgehalts einer zu großen Kupferverschlackung entgegenwirkt. Beim Flammofenschmelzen zeigt sich ohne Steinausscheidung das Schwarzkupfer mehr schwefelhaltig, als das Schachtofenkupfer.

Wie bemerkt, enthält das Schwarzkupfer noch fremde Metalle (Eisen, Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon ꝛc.), welche dasselbe zu weiterer chemischer und mechanischer Verarbeitung untauglich machen. Das Schwarzkupfer wird deshalb einem oxydirend-solvirenden Schmelzen (Gaarmachen, Rohgaarmachen) unterworfen, wobei sich die fremden Metalle (außer Gold und Silber) früher oxydiren und verschlacken, als das Kupfer; je reiner aber das Kupfer wird, um so mehr verschlackt sich auch davon, was nicht zu vermeiden ist, da die letzten Antheile fremder Stoffe erst dann entfernt sind, wenn sich bereits Kupfer verschlackt hat. Das wirksamste Agens bei diesem Gaarmachen ist das Kupferoxydul, welches sich bei dem Ueberschuß an Kupfer bei Einwirkung der Luft darauf in größerer Menge bildet, sich aber immer wieder reducirt, indem dasselbe seinen Sauerstoff an die dazu verwandteren fremden Metalle abgiebt. Sollen letztere nun hinreichend entfernt werden, so muß zuletzt überschüssiges Kupferoxydul vorhanden sein, welches die Eigenschaft hat, sich mit dem gereinigten Kupfer (Gaarkupfer, Rosettenkupfer, rohgaares Kupfer) innig zu vermengen. Da dieses Gemenge wegen seiner Brüchigkeit auf mechanischem Wege sich nicht direct verarbeiten läßt, so muß das eingemengte Kupferoxydul durch einen Reductionsproceß (Hammergaarmachen, Raffiniren) entfernt werden, wobei hammergaares oder raffinirtes Kupfer resultirt. Wegen großer Verwandtschaft zum Kupfer erschwert ein Antimon- und Arsengehalt die Reinigung desselben sehr und gelingt nur einigermaßen, wenn man sich beim Gaarmachen Kupferoxydul in größerem Ueberschuß bilden läßt. Auch Kobalt und Nickel lassen sich schwieriger vom Kupfer trennen, weil ihre Verwandtschaftsgrade zum Sauerstoff nicht sehr verschieden sind.

Was nun die Unterschiede zwischen Schacht- und Flammofenbetrieb anbetrifft, so sind dieselben der Hauptsache nach folgende:

a) Beim Flammofenbetrieb werden sämmtliche Operationen (zuweilen mit Ausnahme des Röstens) im Flammofen vorgenommen, als Reductionsmittel bei den Erz- und Steinschmelzungen dient der Schwefel, indem er sich mit dem Sauerstoff des beim Rösten gebildeten Kupferoxyds zu schwefliger Säure verbindet, so daß das freigewordene Kupfer sich mit einem anderen Theil Schwefel zu Rohstein vereinigen kann; das Gaar- und Hammergaarmachen des Schwarzkupfers findet im Flammofen in einer Tour hinter einander meist mittelst Zugluft Statt (Raffinationsproceß).

b) Bei der Schachtofenarbeit röstet man in verschiedenen Apparaten; beim solvirend-reducirenden Schmelzen der gerösteten Erze und Steine im Schacht-

ofen wirkt hauptsächlich das Kohlenoxydgas als Reductionsmittel und veranlaßt, daß sich bei gleichem Grade der Röstung im Schachtofen früher Schwarzkupfer, statt wieder Stein, als im Flammofen bildet, wo der Schwefel nicht nur den Sauerstoff, sondern auch das davon getrennte Kupfer so lange wieder aufnimmt, als überall noch eine hinreichende Menge von Schwefel vorhanden ist. Dieses abweichende Verhalten im Schachtofen ist bald erwünscht, weil dadurch der Proceß beschleunigt wird (was bei antimon- und arsenfreien Erzen thunlich ist), bald aber störend, wenn die Erze unrein oder bei einem Gold- oder Silbergehalt auf einen Concentrationsstein hinzuarbeiten ist (Augustin's und Ziervogel's Silberextractionsmethode), aus welchem diese Metalle extrahirt werden sollen. — Das Gaarmachen und Hammergaarmachen findet bei dem deutschen Kupferhüttenproceß durch zwei gesonderte Operationen mittelst Gebläseluft Statt, ersteres bei reinem Schwarzkupfer in kleinem Gaarheerd, bei unreinerem im Spleißofen, letzteres in einem kleinen Heerd mit Gebläseluft.

Zuweilen findet eine Combination des deutschen Processes mit dem englischen in der Weise Statt, daß man das Erzschmelzen der geringeren Kupferverluste durch Verschlackung wegen im Schachtofen ausführt, die Steinconcentrationen, wenn es darauf ankommt, nicht zu früh Schwarzkupfer zu erzeugen, im Flammofen und in letzterem auch der ökonomischen Ersparnisse wegen das Raffiniren des Schwarzkupfers bei größeren Productionen.

Während geschwefelte Erze die obengenannten Processe sämmtlich durchmachen müssen, so spart man bei den oxydischen Erzen die Röstung, verschmilzt sie aber seltener der größeren Kupferverluste durch Verschlackung wegen direct auf Schwarzkupfer, als daß man sie, namentlich beim englischen Proceß mit geschwefelten Erzen zusammen verarbeitet (Sibirien). Gediegen Kupfer wird je nach der Menge der fremden erdigen Beimengungen entweder auf Schwarzkupfer durchgesetzt oder gleich im Flammofen raffinirt (Obernsee).

Ein mit Vortheil auszuziehender Gold- und Silbergehalt macht die Kupferhüttenprocesse noch weit umständlicher, als sie bereits sind, indem es dann darauf ankommt, diese Metalle aus dem Erze, aus Kupferlechen, Speisen oder Schwarzkupfer auszuziehen. Hier soll nur der reine Kupferhüttenproceß kurz abgehandelt werden; die Artikel Gold und Silber enthalten die Methoden zur Abscheidung dieser Metalle aus Kupfererzen und kupferhaltigen Hüttenproducten.

A. Deutscher oder continentaler Hüttenproceß (in Schachtöfen). Derselbe kann nachstehende Operationen umfassen:

1) Rösten der Kupfererze. Durch das Erhitzen bei Luftzutritt (Rösten) sollen schädliche flüchtige Bestandtheile (Antimon, Arsen, Bitumen ꝛc.) entfernt, vor Allem aber die fremden Schwefelmetalle unter Verflüchtigung von Schwefel oder schwefliger Säure in Oxyde übergeführt werden, in welchem Zustande sie verschlackbar sind. Es soll dabei aber so viel Schwefel zurückbleiben, daß derselbe das beim Rösten oxydirte und beim reducirend-solvirenden Schmelzen zu reducirende Kupfer aufnehmen und damit Rohstein geben kann, in welchen auch die beim Rösten unzersetzt gebliebenen Schwefelmetalle eingehen. Haben sich beim Rösten, wie dies gewöhnlich der Fall, schwefelsaure Salze gebildet, so werden dieselben demnächst zu in den Stein gehenden Schwefelmetallen.

Bei einem Antimon- und Arsengehalt der Erze entstehen beim Rösten antimon- und arsensaure Salze, deren Bildung man durch Einmengung von Brennmaterialklein zwischen das Erz entgegenzuwirken sucht. Von den chemischen Vorgängen, welche ein aus den Schwefelungen des Kupfers, Eisens, Bleis, Zinks, Kobalts, Nickels, Antimons, Arsens ꝛc. bestehendes Erz erleidet, war bereits Bd. I. S. 948 ausführlich die Rede. Schwefelreiche Erze können beim Rösten in Stücken in größeren Haufen, wenn der Luftzutritt beschränkt ist, Schwefel dampfförmig entlassen, desgleichen Schwefelquecksilber enthaltende Erze (manche Fahlerze) Quecksilberdämpfe, indem sich nur der Schwefel, nicht das Quecksilber oxydirt.

Was den Grad der Röstung anbetrifft, so ist bereits bemerkt, daß man selten den Schwefel dabei so weit auszutreiben sucht, daß schon beim Erzschmelzen Schwarzkupfer entsteht; vielmehr muß sich nur ein Stein bilden. Je mehr Schwefel ein Erz enthält, eine um so stärkere Abröstung verträgt dasselbe; in Stückform vorhandene schwefelreiche Erze müssen zuweilen nach der ersten Röstung zur Erzielung frischer Bruchflächen zerschlagen und noch ein oder zwei Mal geröstet werden (z. B. Rammelsberger Kupfererze), während andere schwefelärmere nur einer einmaligen Röstung bedürfen (z. B. die Oberharzer Kupferkiese). Bei einem noch nicht näher gekannten Erz kann man a priori den Grad der Röstung nicht genau normiren; man muß dabei nach Analogien verfahren und aus dem Erfolg der Schmelzung auf den Röstgrad schließen. Man hält im Allgemeinen die Röstung für passend, wenn beim reducirend-solvirenden Schmelzen ein sich von der kupferarmen Schlacke gut sondernder Stein mit 25 bis 35 (nicht über 40) Proc. Kupfer und kein Schwarzkupfer fällt. Bei zu weit getriebener Röstung fällt Schwarzkupfer und die Schlacke wird kupferreicher; bei zu schwacher Röstung entsteht zwar eine arme Schlacke, aber der eisen- und schwefelreiche, dagegen kupferärmere Stein von minderem specifischen Gewichte sondert sich schlecht von der Schlacke.

Wie bereits bemerkt, erfordern Antimon und Arsen enthaltende Erze eine schwache Röstung, sowie eine Einmengung von Brennmaterial. Letztere wendet man auch zweckmäßig bei zinkischen Erzen an, indem sich der Zinkvitriol durch Hitze allein schwieriger zersetzt, sich demnächst beim reducirend-solvirenden Schmelzen in Schwefelzink verwandelt und dieses zur Bildung dickflüssiger, specifisch leichter und von den Schlacken sich schwieriger trennender Zwischenproducte (Skumnas der Schweden, Schaumsteine) Veranlassung giebt.

Die Auswahl der Röstmethode richtet sich nach dem Aggregatzustand und der Zusammensetzung der Erze, nach dem Grade der zu erzielenden Röstung, nach der

weiteren Verwendung der flüchtigen Röstproducte (Schwefel, schweflige Säure, Quecksilber), nach dem Brennmaterialpreis u. a. Man unterscheidet:

a) Rösten in Haufen. Dieses Verfahren kommt hauptsächlich in Anwendung, wenn ärmeres Erz in gröberen Stücken vorhanden, schwefelreich, das Brennmaterial billig ist und es keiner vollständigen Röstung bedarf. Im Vergleich zur Flammofenröstung ist dieses Verfahren allerdings bei längerer Zeitdauer sehr ökonomisch, man spart an Brennmaterial und Arbeitskosten und bedarf keiner kostspieligen Apparate und Betriebsvorrichtungen. Ist einmal der Haufen durch das untergelegte Brennmaterial in Brand versetzt, so wird die erforderliche Rösttemperatur durch den verbrennenden Schwefel unterhalten. Schwefelreiche Erze können in ganz freien Haufen abgeröstet werden, schwefelärmere erfordern eine Bedachung, damit sie nicht durch etwaige Regengüsse zu stark abgekühlt werden. Das Verfahren beim Rösten ist Bd. I. S. 945 angegeben. Früher röstete man am Unterharze die an Schwefelkies reichen, sehr unreinen, Antimon, Arsen, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismuth, Quecksilber, Selen, Schwefel ꝛc. enthaltenden Kupfererze in freien Haufen mit Schwefelfang auf die Bd. I. S. 946 u. 953 beschriebene Weise ganz wie Bleierze, hat aber neuerdings statt dessen eine Schachtofenröstung eingeführt, bei welcher an Brennmaterial gespart und der Schwefel in Gestalt von schwefliger Säure zur Darstellung von Schwefelsäure nutzbarer gemacht wird. — Im Mansfeldischen werden Kupferschiefer (S. 969) zur Entfernung ihres beim Schmelzen Unordnungen und Abkühlung herbeiführenden Bitumengehalts in freien Haufen geröstet, weniger um die darin enthaltenen Schwefelmetalle in Oxyde überzuführen. Man bringt auf die aufgestampfte Röstesohle von 20 bis 30 Fuß Breite und 50 bis 100 Fuß Länge und mehr eine Lage Schiefer, bildet längs deren Seiten einen Kranz von Wasen (Wellholz, Holzbündel), legt von diesem aus nach der Mitte zu rechtwinklig mehrmals ebenfalls Wasen und bringt darauf 4 bis 7 Fuß hoch Schiefer. 100 Fuder Schiefer à 60 Ctnr. bilden einen Haufen von etwa 60 Fuß Länge, 30 Fuß Breite und 6 Fuß Höhe. Nachdem der Haufen an den Seiten und Ecken angezündet, läßt man sich das Feuer nach der Seite hin verbreiten. Ein Haufen von 60 bis 250 Fuder brennt 8 bis 24 Wochen und kommen auf ein Fuder 0,15 bis 0,2 Schock à 200 bis 230 Pfd. Wellholz. Neuerdings wendet man auch Röstöfen an.

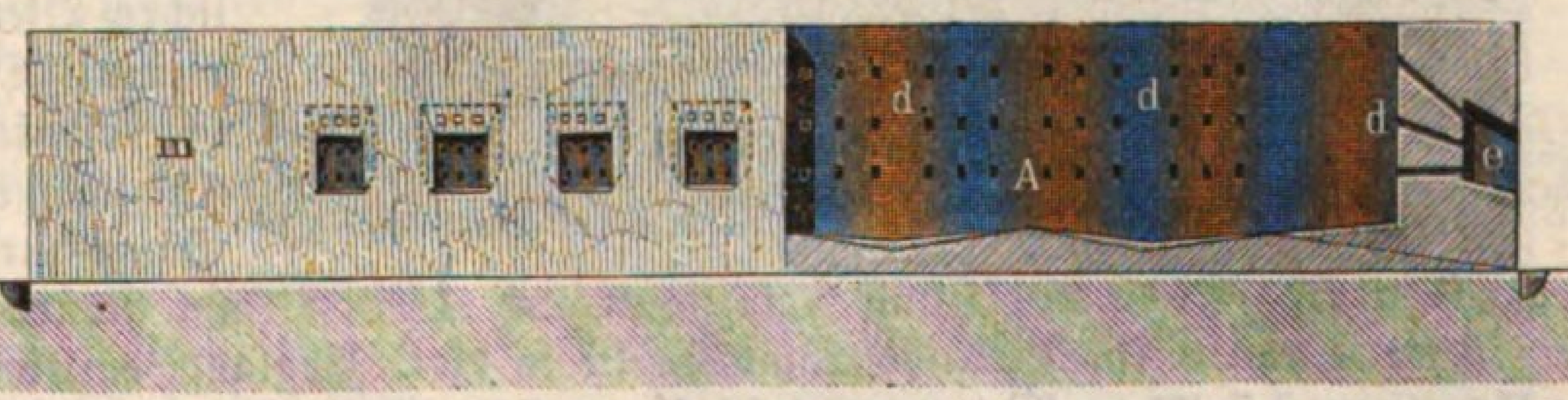
Die Oberharzer Kupferkiese, welche weniger Schwefelkies und mehr Erden enthalten, als die Unterharzer, erfordern wegen des geringeren Schwefelgehalts eine Bedachung und ein nur einmaliges Rösten. Ein Haufen von 2160 bis 3900 Ctnr. Inhalt brennt 11 bis 13 Wochen und erfordert 3 bis 4 Malter (à 80 Cubikfuß = 1200 Pfd.) Holz. Kiesschlieche bringt man theils unter das Holz auf die Sohle, theils giebt man sie als Decke, wenn man nicht vorzieht, dieselben in Kalkmilch oder Eisenvitriollauge einzubinden und dann wie Stücke zu rösten (Stöckröstung).

Auf mehreren Hütten (Foldal's Kupferwerk in Norwegen, Wicklow, Agordo in den venetianischen Alpen) wird ein sogenanntes Kernrösten mit armen kiesigen Erzstücken ausgeführt. Die über einander liegenden Stücke rösten oberflächlich ab und verwandeln sich daselbst in Oxyde und Sulfate namentlich des Eisens, welches bei stärkerer Hitze seine Schwefelsäure verliert und in Oxyd übergeht. Sollte sich Kupferoxyd gebildet haben, so wird dieses durch die aus dem Innern, wohin die Luft nicht dringen kann, emporsteigenden Schwefeldämpfe wieder geschwefelt. Das entstehende leichtflüssige Schwefelkupfer schmilzt und vereinigt sich mit dem noch unzersetzten Schwefelmetalle im Kerne, wodurch dieses kupferreicher wird. Indem nun die Luft durch die poröse Hülle von Eisenoxyd fortwährend zum Kern tritt, findet obige Reaction und somit die Anreicherung des Kupfers nach der Mitte zu so lange Statt, als noch Schwefeldämpfe aus dem Innern aufsteigen. Ist dieses nicht mehr der Fall, so muß die Röstung unterbrochen werden, weil sonst die Rinde reicher an schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxyd wird. Man separirt dann Rinde und Kern, laugt die in ersterer immer enthaltenen schwefelsauren Salze, namentlich auch des Kupfers, aus und fällt aus der Lauge das Kupfer durch Eisen, während der kupferreiche Kern verschmolzen wird. Bei schwefelreichen Erzen kann man bei diesem Rösten nebenbei Schwefel gewinnen

b) Rösten in Stadeln. Dasselbe gestattet wegen der umschließenden Mauern mit Zügen (Bd. I. S. 947) eine bessere Regulirung des Luftzutritts, eine Ersparung an Brennmaterial und weniger mechanischen Verlust, welches letztere bei reichen Erzen (z. B. Fahlerzen) nicht ohne Wichtigkeit ist. Dagegen macht das Füllen und Entleeren der Stadeln mehr Arbeit. Das Erz enthält entweder eine Unterlage von Holz (Bd. I. S. 947, Fig. 224), seltener wird dasselbe durch Flammenfeuer erhitzt (Wellner'sche Röststadeln, Bd. I. S. 947, Fig. 225). Auf den Unterharzer Hütten gaben letztere hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Röstung keine günstigen Resultate.

Die Condensation und Gewinnung flüchtiger Stoffe findet entweder in der aus Erzklein bestehenden Decke der Stadel Statt (Quecksilber in Ungarn, s. Art. Quecksilber) oder in den mit hohlen Räumen versehenen Stadelwänden. Einrichtungen letzterer Art zeigen z. B. die Steyer'schen Röststadeln (Fig. 1040 bis 1042).

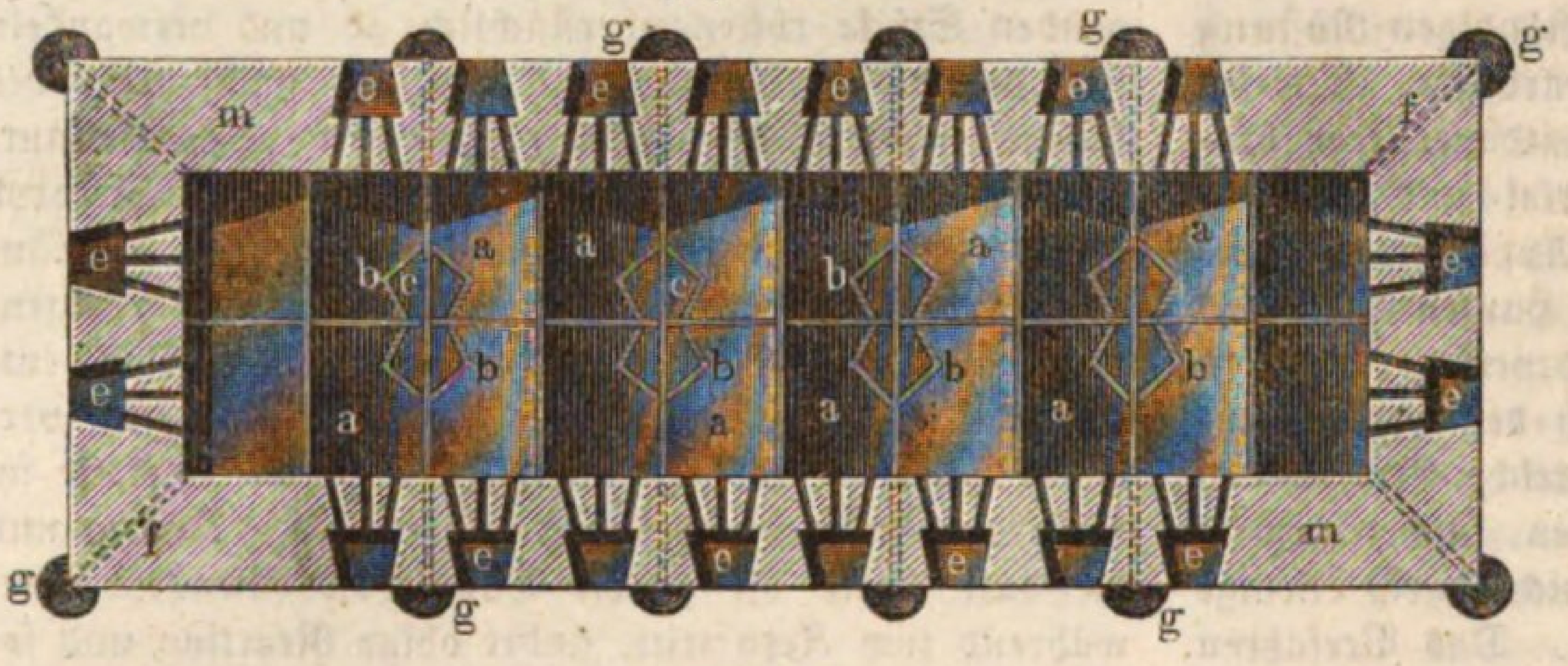
Fig. 1040.



Diese bestehen aus einem von 5 Fuß dicken Mauern *m* umgrenzten Raum *A* von 54 Fuß Länge, 13½

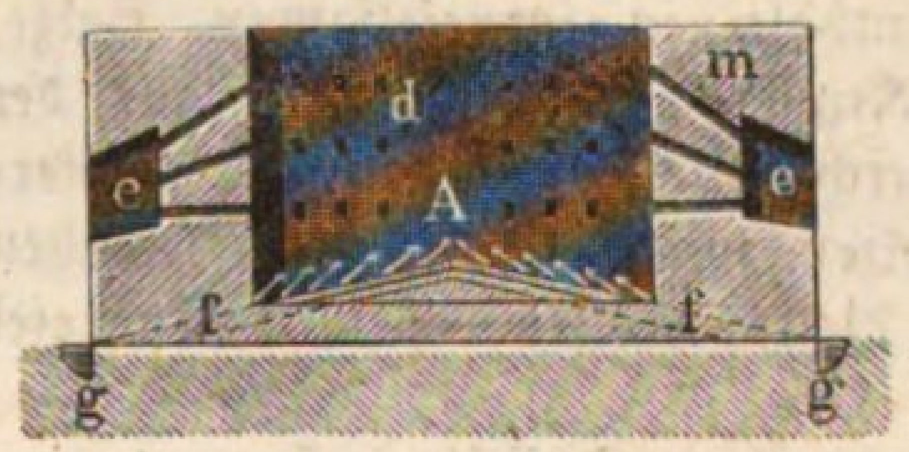
Fuß Breite und 8 Fuß Höhe. Die Sohle besteht aus lauter kleinen Pyramiden und den Flächen *a*, deren zur Schwefelaufnahme bestimmte Rinnen *b* in die Hauptrinnen *c* am tiefsten Punkte zur Ableitung des flüssigen

Fig. 1041.



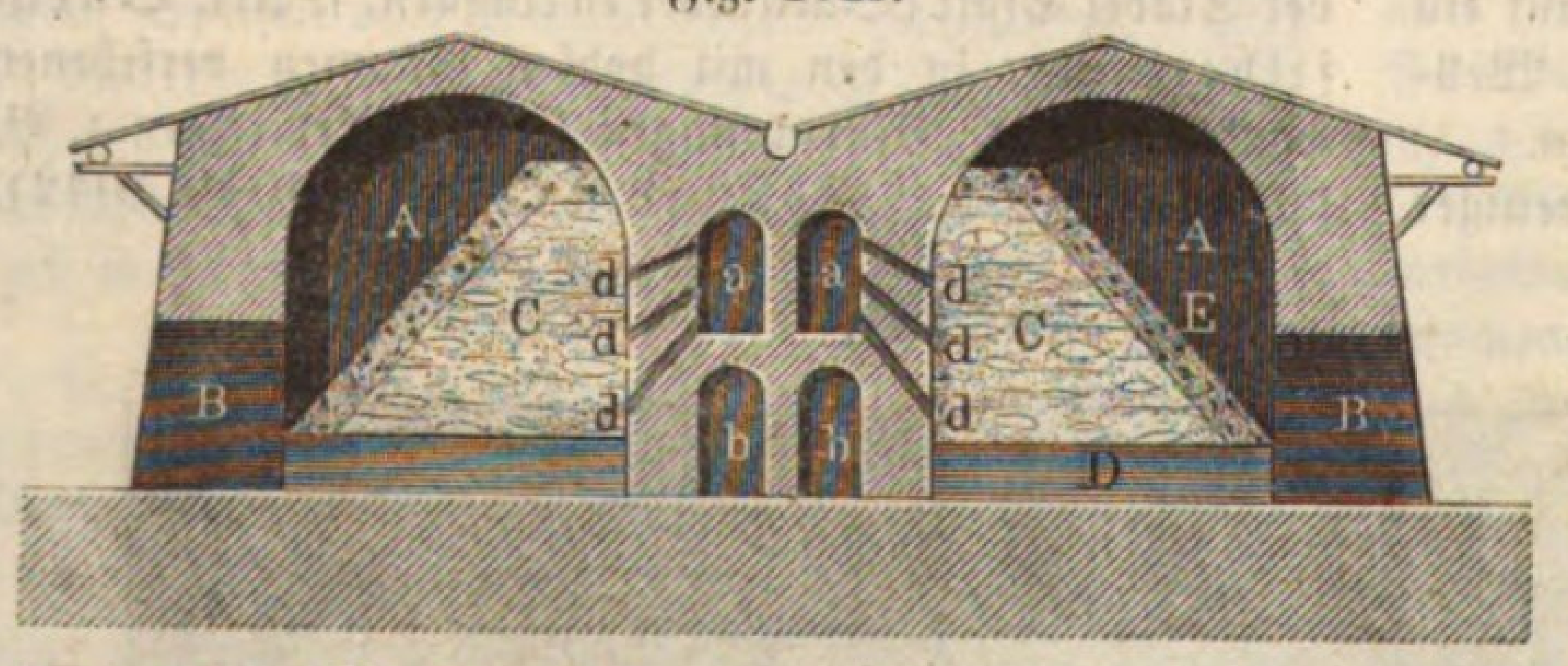
Schwefels führen. *e* Condensationskammern, vorn $2\frac{1}{2}$, hinten $3\frac{1}{4}$ Fuß breit und $2\frac{1}{2}$ Fuß lang, mit neun in drei Reihen über einander liegenden quadratischen Canälen in Verbindung. *f* Canäle zum Abfluß des Schwefels und *g* Sümpfe zur Aufnahme desselben. Zu Agordo führt man in derartigen Stadeln eine Kernerzröstung (S. 990) aus und erhält aus Erzen mit etwa 2 Proc. Kupfer 13 bis 14 Proc. Kerne mit 4,5 Proc. und 76 Proc. Rinden mit durchschnittlich 1,325 Proc. Kupfer, bei 0,2 bis 1,4 Proc. Schwefelausbringen.

Fig. 1042.



Zu Huelva in Spanien stehen überwölbte Doppelstadeln *A* (Fig. 1043 u. 1044) in Anwendung von 4 Meter Breite, 19 Meter Länge und 3 Meter Höhe bei 400 Tonnen Fassungsraum. *B* vier Eintrage- und Austrageöffnungen an jeder Stadel von 1,90 Meter Höhe und 1 Meter Breite. Durch zwei Oeffnungen im Gewölbe, welche auch zur Regulirung des Zuges dienen, stürzt man das Erz *C* auf eine 0,8 Meter dicke Reisigunterlage und bedeckt dasselbe mit

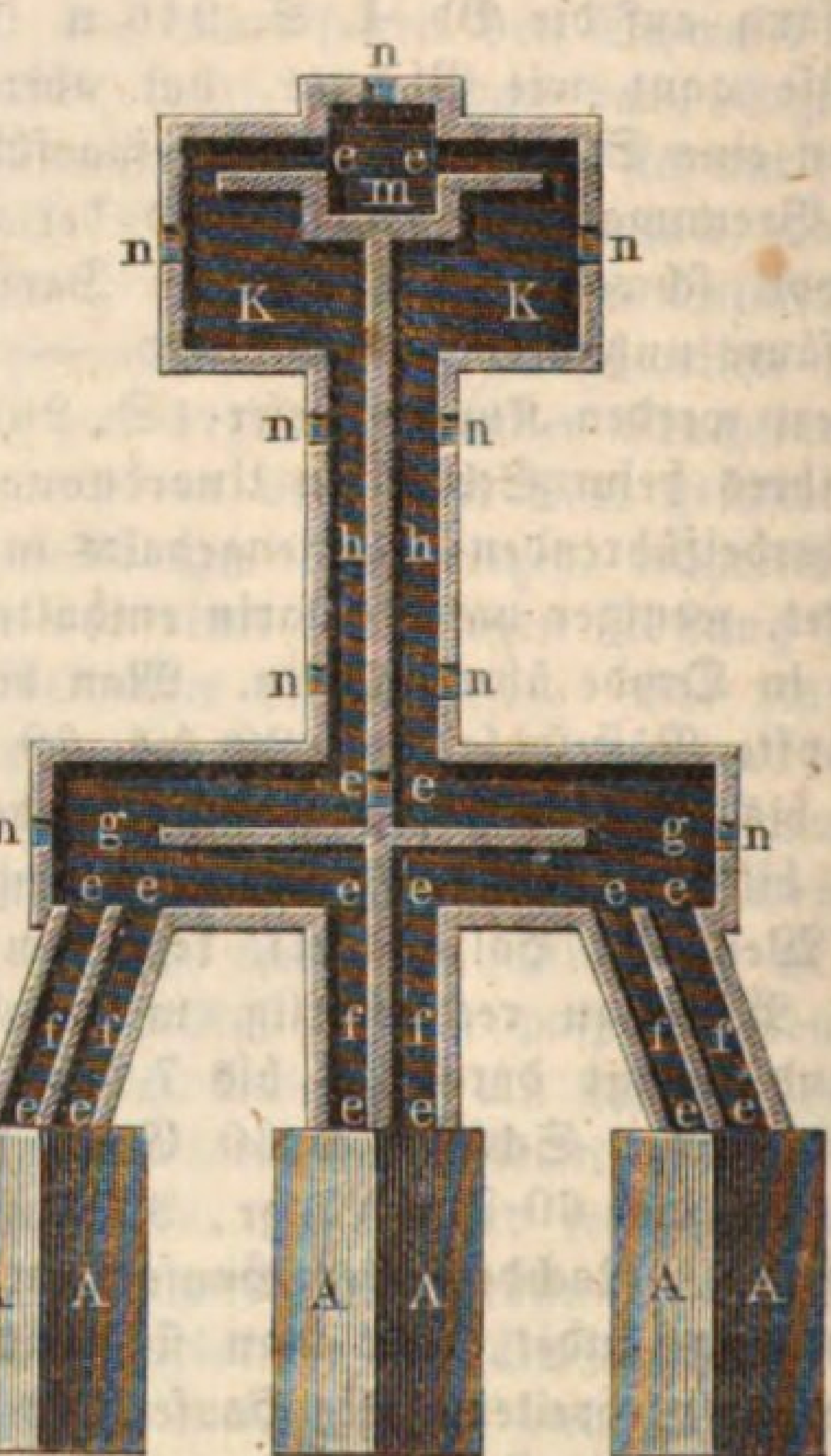
Fig. 1043.



Grubenklein *E*. Die Dämpfe und Gase treten aus *A* durch Züge *d* von 0,15 Meter Höhe und Breite in die Canäle *a* von 0,7 Meter Weite und 1,55 Meter Höhe, welche am entgegengesetzten Ende durch Züge mit den gleich weiten Canälen *b* communiciren. Letztere entlassen das Nichtcondensirte und die Röstgase in bei *e* mit Schiebern versehene Canäle *f*, aus welchen sie in die Condensationskammer *g* von 0,1 bis 1 Meter Weite, von da durch Canäle *h* von 1 Meter Weite und 1,70 Meter Höhe in die Kammer *k* und aus dieser in den 50 Meter hohen Schornstein *m* gelangen. Durch die Thüren *n* wird der Schwefel ausgebracht. Der erste Canal *d* befindet sich 0,75 Meter über dem Boden, die anderen in je ein Meter Entfernung von einander. 400 Tonnen Erz rösten etwa fünf Monate.

Das Verfahren beim Füllen einer Stadel geschieht ähnlich, wie bei freien Haufen; auf die Holzunterlage kommen gröbere Erzstücke, nach oben hin kleinere, zu oberst eine Decke aus feinem Erz. Schlieche werden zweckmäßig mit Kalkmilch oder Eisenvitriollauge eingebunden.

Fig. 1044.

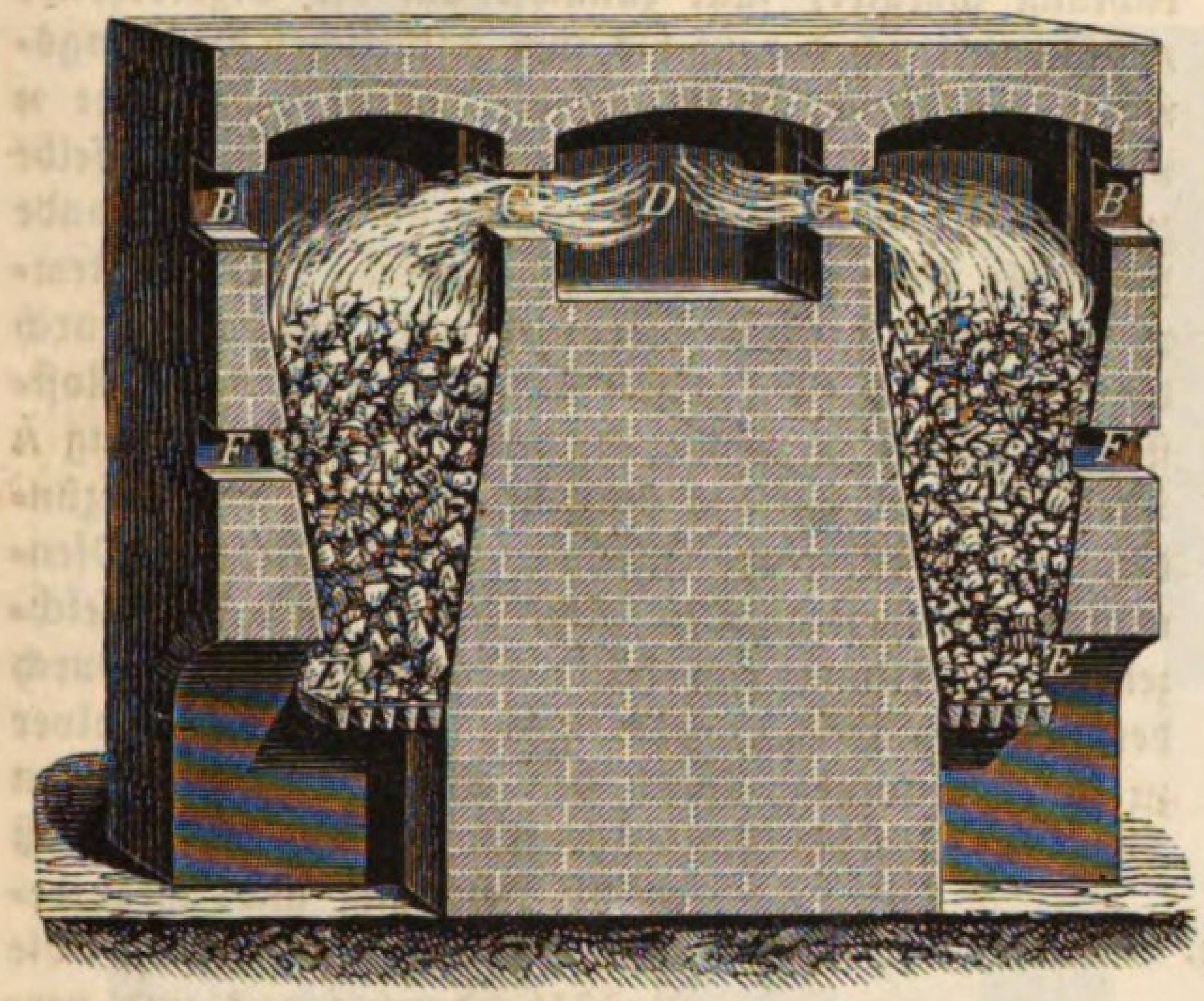


c) Rösten in Schachtöfen. Diese Röstmethode hat neuerdings auf vielen Hütten die anderen verdrängt; dieselbe bedarf nur anfangs wenig Brennmaterial, um das Erz in Röstthitze zu versetzen, dann brennt dasselbe bei continuirlichem Ofenbetrieb von selbst fort, man kann den Luftzutritt vollständiger reguliren, die Abröstung ist vollständiger und eine bessere Nutzung der flüchtigen Röstproducte, namentlich der schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation möglich.

Zum Rösten der Erze in Stückform werden aus England entlehnte kleine Schachtöfen von der Form einer umgekehrten abgestumpften Pyramide (Kiln, Kiesbrenner) häufig angewendet. Fig. 1045 stellt zwei solcher englischen Oefen mit Rost dar. *A* Kilns,

oben 4 Fuß, unten 2 bis 3 Fuß weit und vom Rost bis zur Eintrageöffnung *B* 5 Fuß hoch. *C* Oeffnung, durch welche die schweflige Säure in den Canal *D* entweicht und aus diesem in die Schwefelsäurekammern

Fig 1045.



tritt. *E* Auszugöffnung für die Kiese. *F* Räumloch. Für schwefelärmere Erze macht man die Oefen wohl 10 bis 12 Fuß hoch, legt auch wohl mehrere Oefen in eine Reihe und läßt die schweflige Säure aus jedem durch eine Oeffnung im Gewölbe in einen über sämmtliche Oefen hinlaufenden gemeinschaftlichen Canal treten. Die quadratischen Roststäbe werden zweckmäßig mittelst eines Schlüssels drehbar gemacht, wodurch sich behuf Regulirung des Luftzutritts deren Fugen mehr öffnen oder schließen lassen. Um den Ofen in Betrieb zu setzen, bringt man auf den Rost Feuer, füllt den Ofen allmälig mit Kohks und schüttet davon so viel nach, bis Gewölbe und Wände glühend geworden. Dann setzt man auf die Kohks eine Erzschicht und füllt Erz in dem Maße nach, als die Kohks niedergehen und sich der Ofen gefüllt hat. Sobald das Erz ins Glühen gerathen, schließt man die seitlichen Oeffnungen und regulirt den Luftzutritt durch den Rost passend, wo dann durch den verbrennenden Schwefel die Röstthitze unterhalten wird. Gut geröstetes Erz zieht man unten aus und giebt oben frisches nach, welches alsbald durch die aufsteigenden heißen Gase in Gluth gebracht wird und fortröstet. Kiesschlieche müssen mit Kalkmilch, Eisenvitriolmutterlauge oder Thon eingebunden und zu Batzen (Stöckl) geformt werden. Sollte das Erz etwas zusammenfritten, so räumt man mittelst eines Eisens durch die Oeffnung *F* auf.

Bei schwefelreichen Erzen läßt man wohl den Rost ganz weg und versieht die zum Ofen führenden Oeffnungen (Eintrage-, Räum- und Ausziehöffnung) mit gut schließenden und mit Reibern versehenen Thüren behuf Regulirung des Luftzutritts. Auf diese Weise röstet man zu Oker am Unterharz die Rammelsberger schwefelkiesreichen Kupfererze in unten 2 Fuß, oben 4 Fuß weiten und 6 Fuß 3 Zoll hohen Kilns ohne Rost ab. Jeder Ofen wird innerhalb 24 Stunden drei Mal entleert und frisch besetzt.

In Freiberg hat man zur Erhöhung des Durchsetzquantums und behuf besserer Röstung die Kilns vergrößert und denselben oben 9 Fuß Länge und 4 Fuß Breite, unten 6 Fuß Länge und 2 Fuß Breite bei einem sattelförmigen Rost gegeben. Ganze Höhe von der Hüttensohle bis zur Oberfläche des Ofens 12 Fuß. Der Ofen hat im Gewölbe zwei einen Fuß weite Eintrageöffnungen, an den beiden langen Seiten drei Reihen, jede mit drei Räumlöchern von 8 Zoll Länge und 4 Zoll Höhe über einander, und 1 Fuß 8 Zoll über der Hüttensohle drei Ausräumöffnungen von 2 Fuß Länge. Ganze Länge des Ofens 11 Fuß, ganze Breite 6 Fuß. Man röstet in solchen Oefen z. B. in 24 Stunden 10 bis 12 Ctnr. Rohstein ab.

Für schwefelärmere Erze, welche schwieriger fortbrennen, hat sich in Freiberg nachstehende Construction empfohlen (Fig. 1046 u. 1047). *A* Ofenschacht, un-

Fig. 1046.

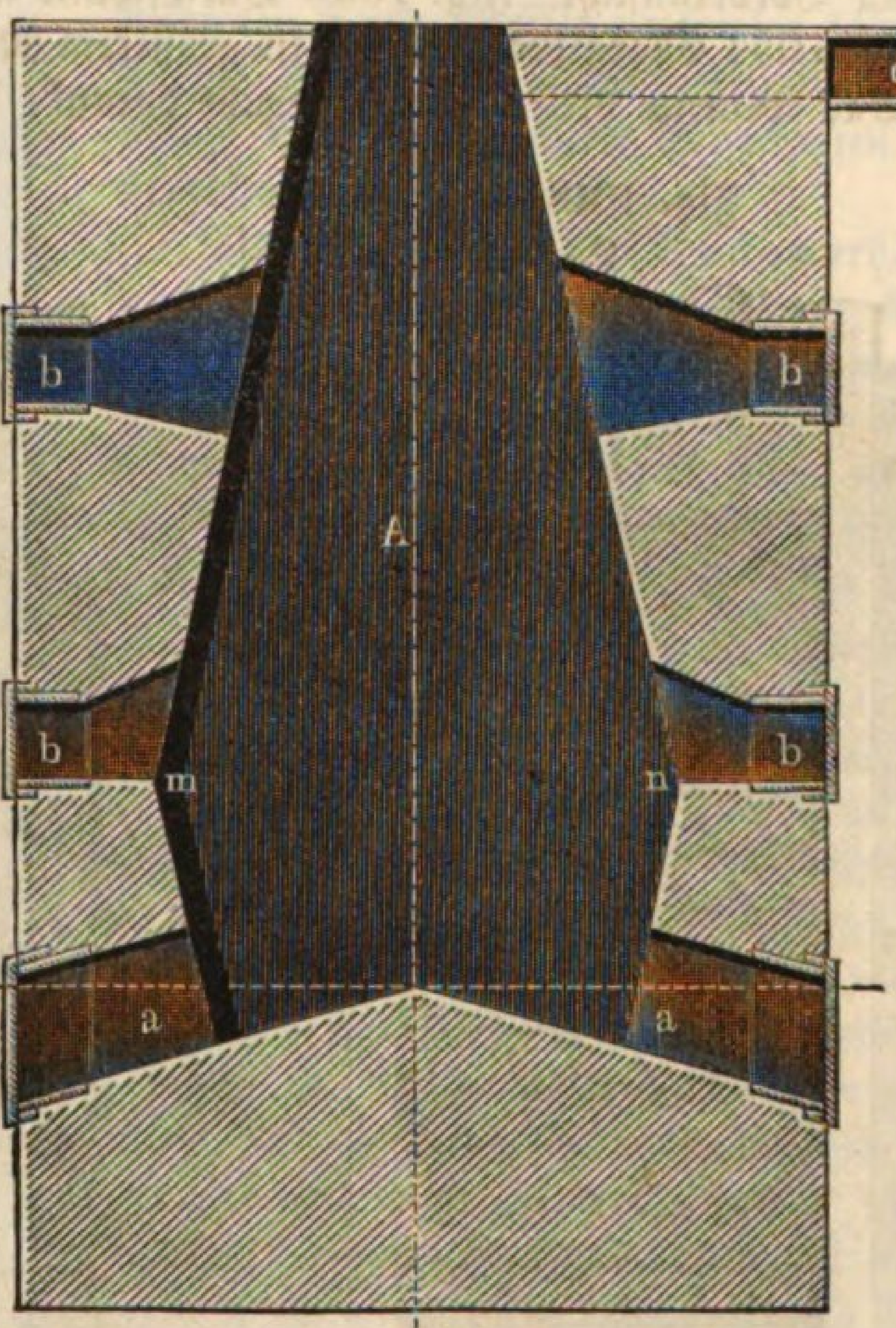
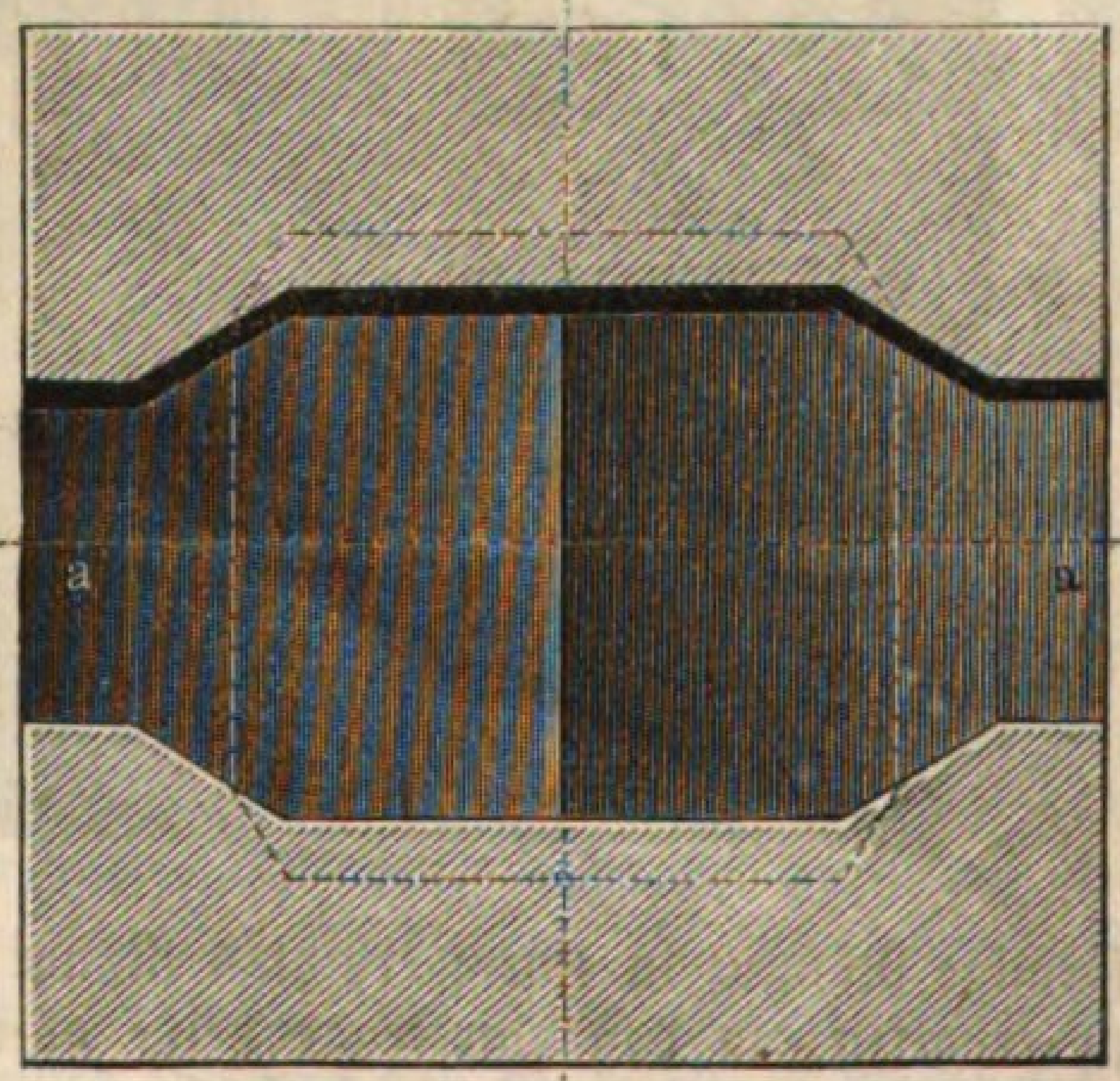


Fig. 1047.



ten 4 Fuß, im Bauche 5 Fuß und oben im Mauerwerk 3 Fuß 4 Zoll, an den vorstehenden Eisenplatten 1 Fuß 8 Zoll weit. Höhe des Kohlensacks über der Spitze der Sohle 3 Fuß 3 Zoll, Höhe vom Kohlensack *mn* bis zur Gicht 7 Fuß 9 Zoll. *a* Ausziehöffnungen, 3 Fuß weit und 15 Zoll hoch, *b* Arbeitsthüren, 20 Zoll weit und 8 Zoll hoch. *c* Canal zur Abführung der schwefligen Säure. Ganze Höhe des Mauerwerks 15 Fuß, ganze Länge 8 Fuß, ganze Breite 7 Fuß 6 Zoll. Man verarbeitet in einem solchen Ofen in 24 Stunden 30 Ctnr. Rohstein oder 20 Ctnr. Stuffkiese oder 25 Ctnr. Stöckl — das sind feine quarzige kiesige Schlieche, mit verdünnter Schwefelsäure zu Stücken eingebunden.

Für das Rösten von Schliechen hat in allerneuester Zeit Gerstenhöfer's Röstofen, Terrassen- oder Schüttofen (Fig. 1048 bis 1051) sehr günstige Resultate ergeben. Fig. 1048 Querdurchschnitt nach *MN*, Fig. 1049 Vorderansicht. Fig. 1050 Durchschnitt nach *PQ*. Fig. 1051 Chargirvorrichtung in größerem Maßstabe. Das Princip dieses Ofens beruht darauf, das

Fig. 1048.

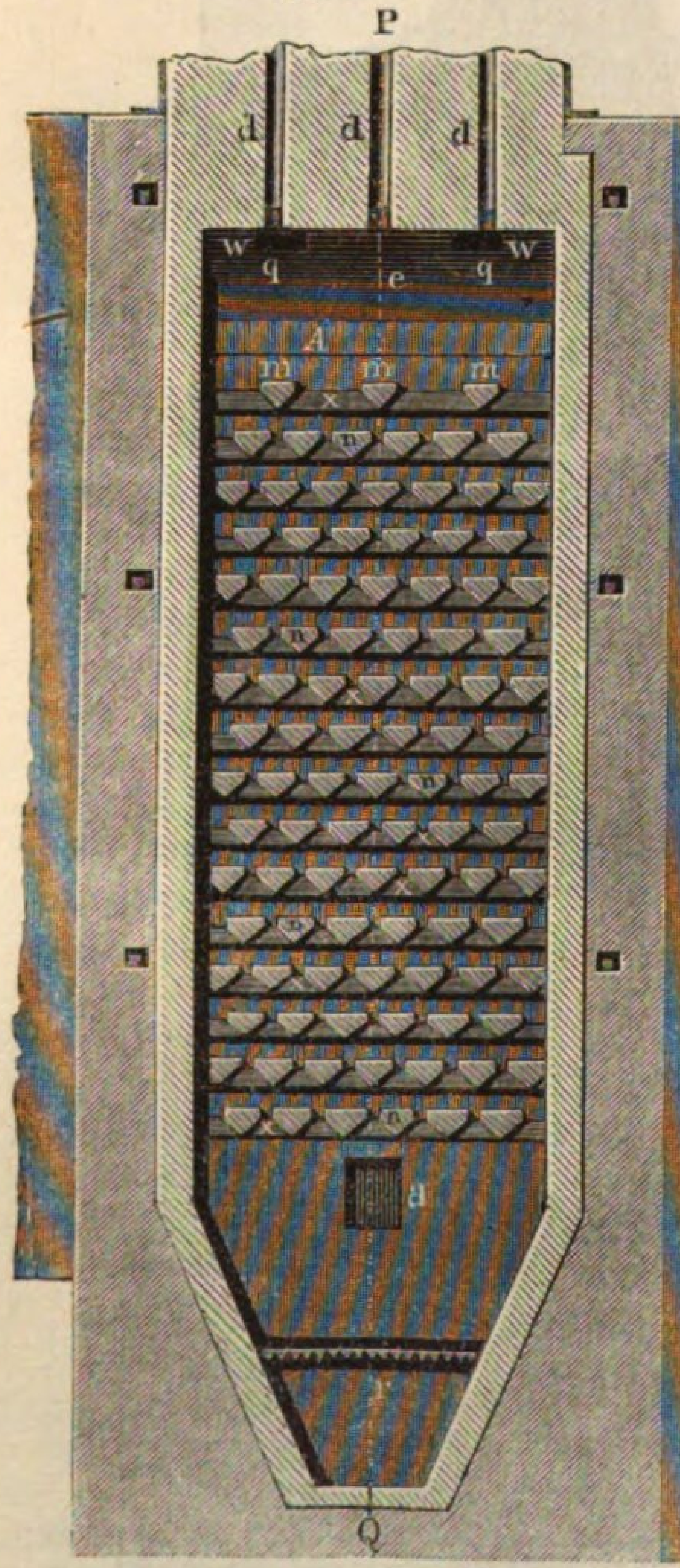


Fig. 1049.



pulverförmige Röstgut in einem erhitzten Raum schwebend zu erhalten, so daß zutretende heiße oder kalte Luft jedes Erztheilchen umgiebt. *A* Röstraum, 4 Fuß 6 Zoll breit, $2\frac{1}{3}$ Fuß tief und 12 Fuß hoch mit drei thönernen Erzvertheilern *m* und 15 Reihen thönernen Erzträgern *n*, welche auf Vorsprüngen der Lagersteine *x* ruhen. Das durch die Schlitze *d* einrieselnde Erzpulver (mittelst der in Fig. 1051 dargestellten Vorrichtung chargirt) fällt zunächst auf die Erzvertheiler *m*, sammelt sich darauf bis zum natürlichen Böschungswinkel an, ruscht dann auf die oberste Trägerreihe *n* und von dieser immer auf eine folgende, bis dasselbe zuletzt auf den Boden fällt und in geröstetem Zustande durch die Oeffnung *k* ausgezogen wird. Die Rösttemperatur wird dadurch hervorgebracht, daß man durch die Oeffnung *i* (Fig. 1049 u. 1050) 15 bis 16 Roststäbe *r* einlegt, *i* verschließt, durch die Schüröffnung *h* Brennmaterial auf den Rost bringt und dieses entzündet. Die aufsteigende Flamme versetzt allmälig Ofenwände und Erzträger in solche Gluth, daß bei gleichzeitiger Zuleitung von kalter oder heißer Luft durch den mit Register *t* versehenen Canal *la* das Erzpulver zu rösten beginnt. Durch den alsdann verbrennenden Schwefel wird die Rösttemperatur unterhalten, so daß es der Feuerung nicht mehr bedarf. Man zieht alsdann die Roststäbe durch *i* aus und vermauert diese Oeffnung. Um die Temperatur und überhaupt den Gang der Röstung beobachten zu können, führt zu jedem Erzträger ein Canal *b*, welcher vorn mit einer Eisenbüchse *c* versehen ist. Diese enthält ein mit einem Pfropf verschließbares Loch, durch welches man in den Ofen sehen und auch eine Räumstange einbringen kann, wenn etwa das Erz rc. auf einem Träger fritten sollte. *q* und *s* Räumlöcher. *p* Anker. Die entwickelte schweflige Säure gelangt aus *A* durch den Fuchs *e* in den Canal *B*, von da durch *g* in Flugstaubkammern *C* und *E* und zuletzt in Schwefelsäurekammern. *D* Gewölbe, in welchem das Windregister *t*. Die Chargirvorrichtung Fig. 1051 besteht aus einem hölzernen Kasten *F* mit Sieb *o*, auf dem Eisenkasten *G* stehend. Das auf das Sieb gestürzte Erzpulver fällt in den Eisenkasten *G*, auf dessen Sohle sich drei in den Röstofenschacht mündende Schlitze *d* befinden. Damit das Erz nicht in größerer Menge und zu rasch durch die Schlitze fällt, sind diese mittelst eines verschiebbaren Deckels h_1 mit Handhabe bis auf einen schmalen Spalt *i* geschlossen, in welchem sich eine gerippte Walze *c* dreht und so das Erzpulver allmälig den Spalten *d* zuführt. Im Mansfeldischen setzt ein Ofen in 24 Stunden 100 Ctnr.

Kupferstein durch (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1866, S. 337).

Fig. 1050.

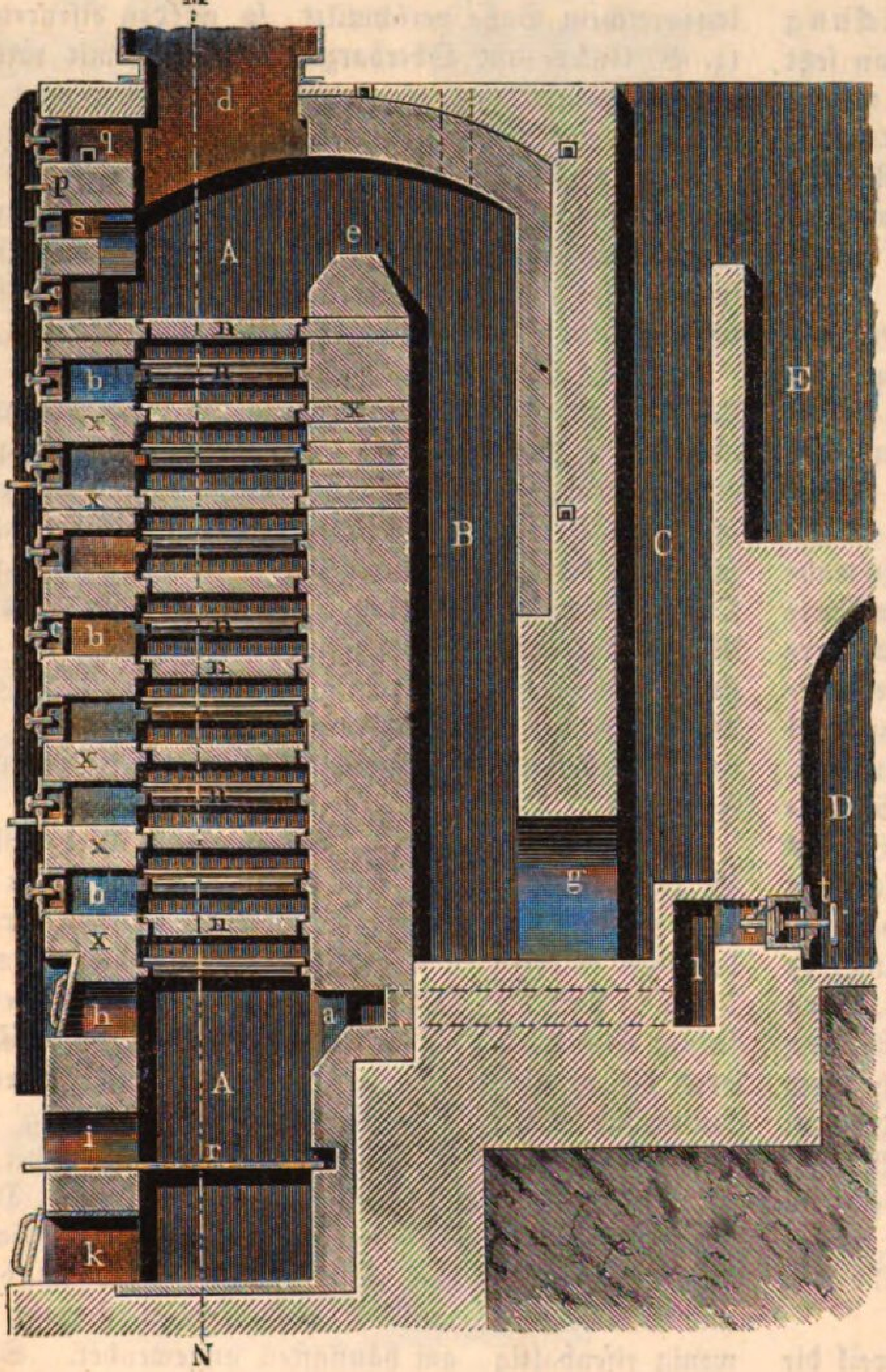
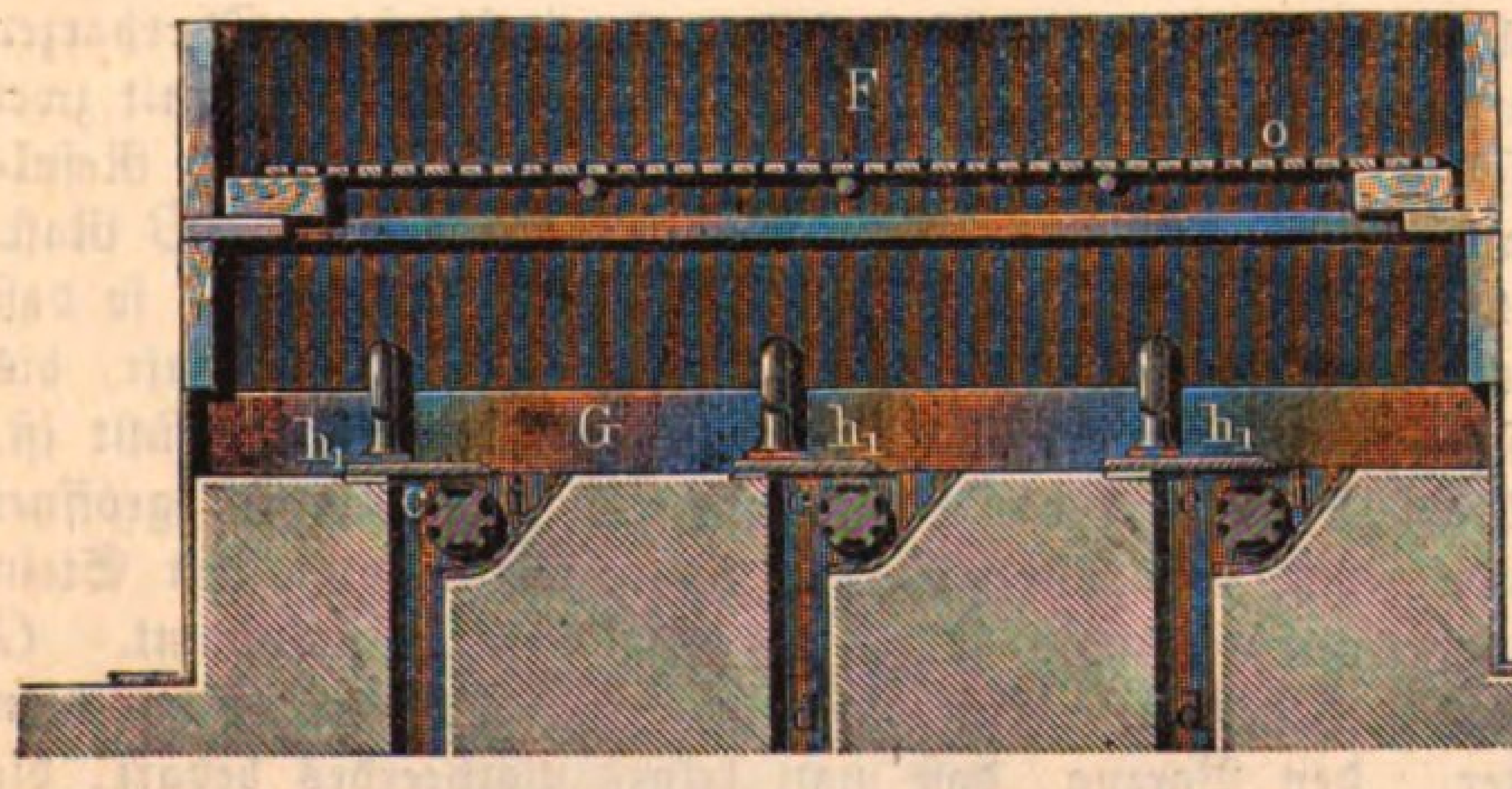


Fig. 1051.



d) Rösten in Flammöfen. Das Rösten in Flammöfen (Bd. I. S. 939) kann vor dem Haufenrösten bei Erzen in Stückform die S. 989 aufgeführten Nachtheile haben, aber Vortheile gewähren, wenn das Röstgut in Schliechform vorhanden ist und namentlich bei einem Antimon- oder Arsengehalt vollständig oder bis zu einem gewissen Grad abgeröstet werden soll. Man ist dabei von der Witterung wenig abhängig und das Rösten geht rascher, so daß die Erze nicht Monate lang bei bedeutendem Verluste an Zinsen und Metall, wie bei der Haufen- und Stadelröstung, in Arbeit zu sein brauchen. Wegen dieser Vortheile ist unter Andern zu Müsen die Haufen- und Stadelröstung der Flammofenröstung gewichen, im Ganzen letztere aber doch selten angewendet, da Schachtöfen meist günstigere ökonomische Resultate geben.

e) Rösten in Gefäßöfen. Behuf Gewinnung von schwefliger Säure zur Schwefelsäurefabrikation hat man sich früher (z. B. in Oker) muffelartiger Gefäßöfen bedient, welche aber einer fortwährenden Feuerung bedürfen und deshalb weit theurer arbeiten, als Schachtöfen, ohne mehr schweflige Säure zu geben. Man hat auch wohl Flammöfen mit Muffelöfen in der Weise combinirt, daß man die abgehende Hitze von dem zum Schmelzen bestimmten Heerd Muffeln umspielen läßt (Duisburger Kupferhütte). Zur Zeit sind alle derartige Oefen meist durch Schachtöfen (Kilns) verdrängt.

Als Producte vom Rösten erhält man: geröstetes Erz, gewöhnlich ein Gemenge von Oxyden, schwefelsauren (auch wohl antimon- und arsensauren) Salzen und Schwefelmetallen, bei guter Beschaffenheit porös, erdig und von rothbrauner Farbe, ohne rohen Kern. Je nach Umständen muß das Erz noch ein oder mehrere Mal geröstet werden. — Sublimations- und Destillationsproducte, wie zuweilen Schwefel und Quecksilber. — Schweflige Säure, welche entweder unbenutzt entweicht oder zur Darstellung von Schwefelsäure, zur Sulfatisirung armer oxydischer Kupfererze ꝛc. benutzt wird. — Röstsohlen beim Haufen- und Stadelrösten, aus denen man entweder die darin enthaltenen Vitriole durch Wasser auszieht oder sie zum Kupfererzschmelzen giebt. Nicht selten erzeugen sich beim Rösten in Haufen und Stadeln krystallinische Gebilde, welche über die Bildungsweise ähnlich zusammengesetzter Mineralien belehren (gediegen Kupfer, Kupferglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Realgar, Auripigment, Roth- und Buntkupfererz, arsenige Säure, Calomel ꝛc.).

2) Verschmelzen der gerösteten Kupfererze auf Rohstein (Roharbeit, Rohschmelzen). Von dem Zwecke dieses reducirend-solvirenden Schmelzens war bereits (S. 985) die Rede. Man beabsichtigt damit die Verschlackung der fremden Oxyde und die Concentration des Kupfers in einem Stein, ohne daß sich gleich metallisches Kupfer (Schwarzkupfer) erzeugt, indem das beim Rösten oxydirte Kupfer nach der Reduction noch hinreichend Schwefel zu seiner Bindung vorfinden muß. Aber auch bei schwächerer Röstung kann bei antimon- und arsenreicheren Erzen die Bildung eines kupferreichen speiseartigen Productes (z. B.

Unterharzer Königskupfer) nicht vermieden werden.

Auf den Erfolg des Schmelzens ist von wesentlichem Einflusse:

a) die Zusammensetzung der Beschickung und der richtige Röstgrad der Erze. Man setzt erstere am zweckmäßigsten so zusammen, daß nahezu eine eisenhaltige Bisilicatschlacke entsteht (Oberharz, Schweden, Norwegen), welche bei guter Röstung der Erze eine möglichst vollständige Absonderung des 25 bis 35 Proc. Kupfer enthaltenden Steines gestattet. Basische eisenreichere Schlacken erstarren leicht, sind specifisch schwerer, hüllen den Stein leichter mechanisch ein und geben mehr Veranlassung zur Reduction von Eisen, zur Bildung von sogenannten Eisensauen, welche sich auf der Ofensohle festsetzen und den Ofengang sehr stören können. Bei sehr großem Eisengehalt der Erze (Unterharz) ist man trotz dieser Uebelstände meist gezwungen, eine basischere Schlacke zu wählen, weil, wollte man durch Zuschläge von kieselsäurehaltigen Substanzen den richtigen Silicirungsgrad herbeiführen, eine zu große Schlackenmenge gebildet werden würde, welche zum Schmelzen viel Brennmaterial erfordert und relativ noch mehr Kupfer enthalten kann. Bei zu kieselsäurereicher Beschickung wird das Schmelzen zu strengflüssig, erfordert viel Brennmaterial, es wird leichter Kupfer verschlackt und bei dem langsameren Schmelzgang bleibt das Röstgut lange mit dem im Ofen aufsteigenden Kohlenoxydgas in Berührung, in Folge dessen die Eisensauenbildung befördert wird. Von dem Einfluß einer zu starken und zu schwachen Röstung war schon (S. 988) die Rede. Erstere läßt sich durch Zuschlag von rohem Erz beim Schmelzen wieder gut machen, letztere erfordert ein nochmaliges Rösten. Sollte sich Kupfer als Oxydul verschlackt haben, so wird dasselbe in Berührung mit Schwefeleisen wieder geschwefelt ($3 Cu_2O + SiO_3 + 3 FeS = 3 FeO . SiO_3 + 3 Cu_2S$).

Als Zuschlag bedarf man meist Kieselsäure, weil die meisten Erze zu verschlackende basische Oxyde (Eisenoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd ꝛc.) enthalten; es kann aber auch der Fall vorkommen, daß man basische Zuschläge geben muß, wenn z. B. die Erze sehr quarzreich sind. Wegen ihrer Strengflüssigkeit wendet man reine Kieselsäure (Quarz, Sandstein) nicht gern als Zuschlag an, sondern zieht bereits fertig gebildete natürliche (z. B. Thonschiefer, Thon) oder noch besser künstliche Silicate (saure Schlacken) vor, welche bei einem höheren Kieselsäuregehalt noch Basen aufzunehmen vermögen. Als basische Zuschläge benutzt man aus gleichem Grunde am liebsten eisenreiche basische Schlacken. In der Regel breitet man die Zuschläge gleichmäßig über der Erzschicht aus. Erze in Stücken verschmelzen sich leichter, als solche in Schliechform.

b) Die Construction der Schmelzöfen und zwar hinsichtlich:

α) der inneren Gestalt. Nähert sich diese derjenigen der Eisenhohöfen (Bd. II. S. 174), welche oben und unten enger, als im Bauche sind, einen Kohlensack haben, so findet eine gute Wärmeausnutzung Statt, aber es wird bei eisenoxydreicher Beschickung leicht Eisen in größerer Menge reducirt. Während man im Mansfeldischen die erdigen, eisenarmen Kupferschiefer mit gutem ökonomischen Resultat in Bezug auf den Brennmaterialverbrauch in Oefen mit Kohlensack und lagenreichem Satze verschmilzt, so werden eisenreichere (z. B. Unter- und Oberharzer) in Oefen mit prismatischem Querschnitt in getrennten Säulen von Beschickung und Brennmaterial verschmolzen, wobei das Kohlenoxydgas weniger mit den Erzen in Berührung kommt und um so leichter in der Kohlensäule an der Vorderwand aufsteigt, je mehr Böschung man der Rückwand giebt und wenn die Korngröße des Brennstoffs beträchtlicher als diejenige der Beschickung ist.

β) der Höhe. Je höher die Oefen, um so vollständiger ist zwar die Ausnutzung des Brennmaterials, aber um so stärker ist auch die reducirende Wirkung des Kohlenoxydgases auf das Eisenoxyd, weshalb nur eisenarme Erze in höheren Oefen (Mansfelder Kupferschiefer), dagegen eisenreichere in um so niedrigeren Oefen verschmolzen werden, je mehr Eisen sie enthalten. Wegen des hohen Eisengehalts der Unterharzer Erze sind die dasigen Oefen nur gegen 5 Fuß, bei den minder eisenreichen Oberharzer Kiesen gegen 11 Fuß und bei den eisenarmen Mansfeldischen Kupferschiefern 20 Fuß hoch.

γ) des Zumachens. Schon beim Blei (Bd. I. S. 221) ist angegeben, was man unter Zumachen versteht und mitgetheilt, daß man die Oefen nach der Art desselben eintheilt in Tiegel-, Spur- und Sumpföfen. Auf die Auswahl derselben ist von wesentlichem Einfluß der Eisengehalt der Erze; je mehr Eisenoxyd die gerösteten Erze enthalten, um so leichter reducirt sich Eisen, welches, wenn der Ofengang nicht stocken und von sehr kurzer Dauer sein soll, von Zeit zu Zeit aus dem Heerd geschafft werden muß. Dieses gestatten die Sumpföfen (Fig. 1060 u. 1061, Schwedischer Suluofen) mit ihrer offenen Brust am besten und sind deshalb, weil die Kupfererze meist mehr oder wenig eisenhaltig, am häufigsten angewendet. Solche Oefen gestatten auch eine gute Separation von Schlacke und Stein im Heerde des Ofens. Nur bei eisenarmen Erzen (z. B. Mansfelder Kupferschiefer, Oberharzer Kupferkiese) geben Spuröfen und zwar solche mit zwei Augen (Brillenöfen) ökonomisch günstigere Resultate (Fig. 1052 bis 1054). *A* Ofenschacht. *B* Rast. *C* Formen. *D* Augen, abwechselnd geschlossen, so daß die flüssige Masse so lange aus einem Auge läuft, bis der Vortiegel *F* durch die Rinne *E* damit gefüllt ist. Dann wird das Auge zugemacht, das andere geöffnet und der volle Tiegel entleert, indem man den Stein gewöhnlich in einzelnen Scheiben herausnimmt. *G* Sohlstein. Solche Oefen haben vor den Sumpföfen den Vorzug, daß man keines Vorheerdes bedarf, die Arbeit weit bequemer ist, weil kein Abstechen des Steines erforderlich, auch geht das Schmelzen schneller, dagegen sondern sich die aus dem Auge zusammen ausfließenden Stein und Schlacke außerhalb des Ofens weniger vollständig, als bei Sumpföfen im Innern, man muß deshalb eine größere Menge unreiner Schlacke wieder ins Schmelzen bringen. Letzterer Uebelstand ist aber bei den neueren mehrförmigen Oefen zur Eckardts-

hütte im Mansfeldischen dadurch beseitigt, daß man den Canal E mit Lehm und den Tiegel F mit einer Glocke überdeckt, dadurch die kalte Luft abschließt, so daß die

Fig. 1052.

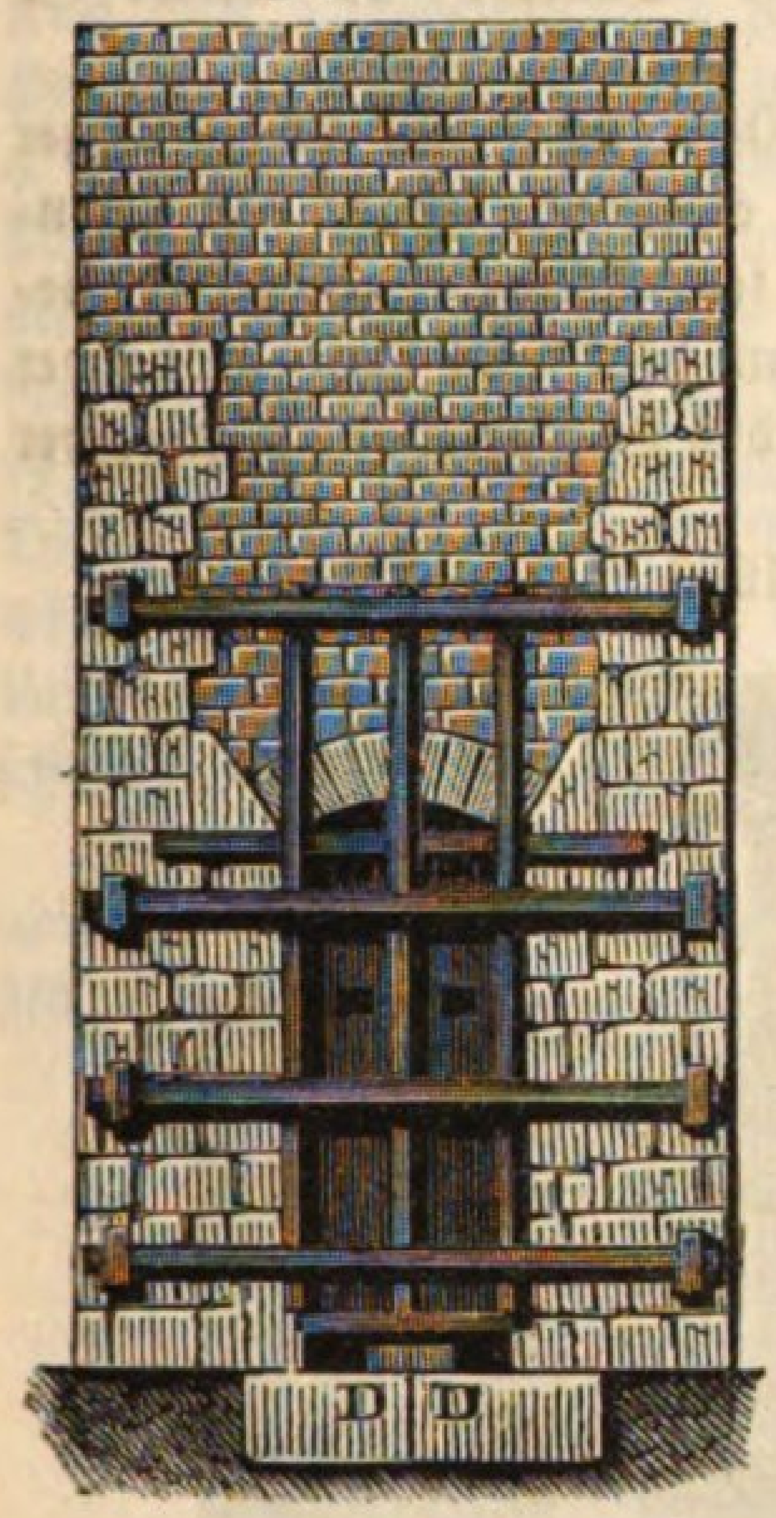


Fig. 1053.

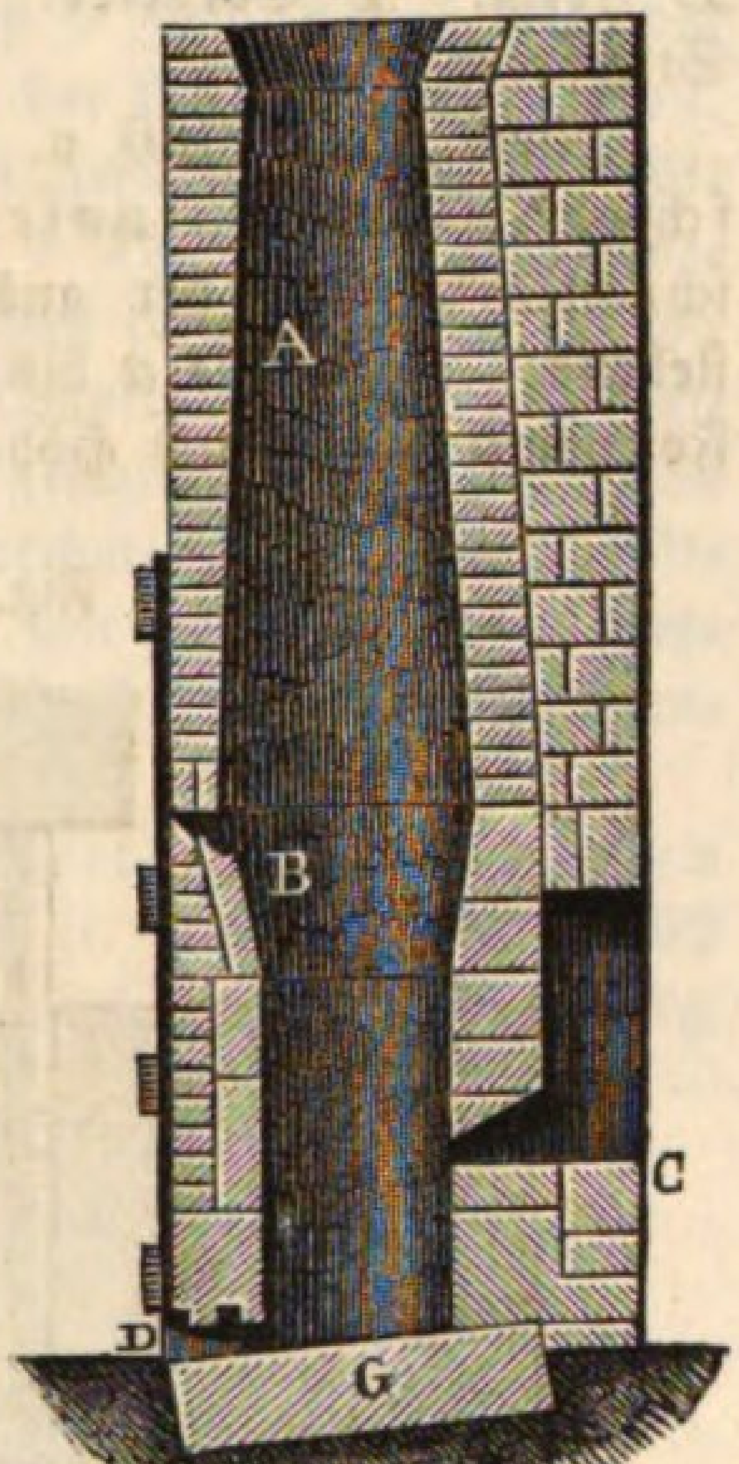


Fig. 1054.

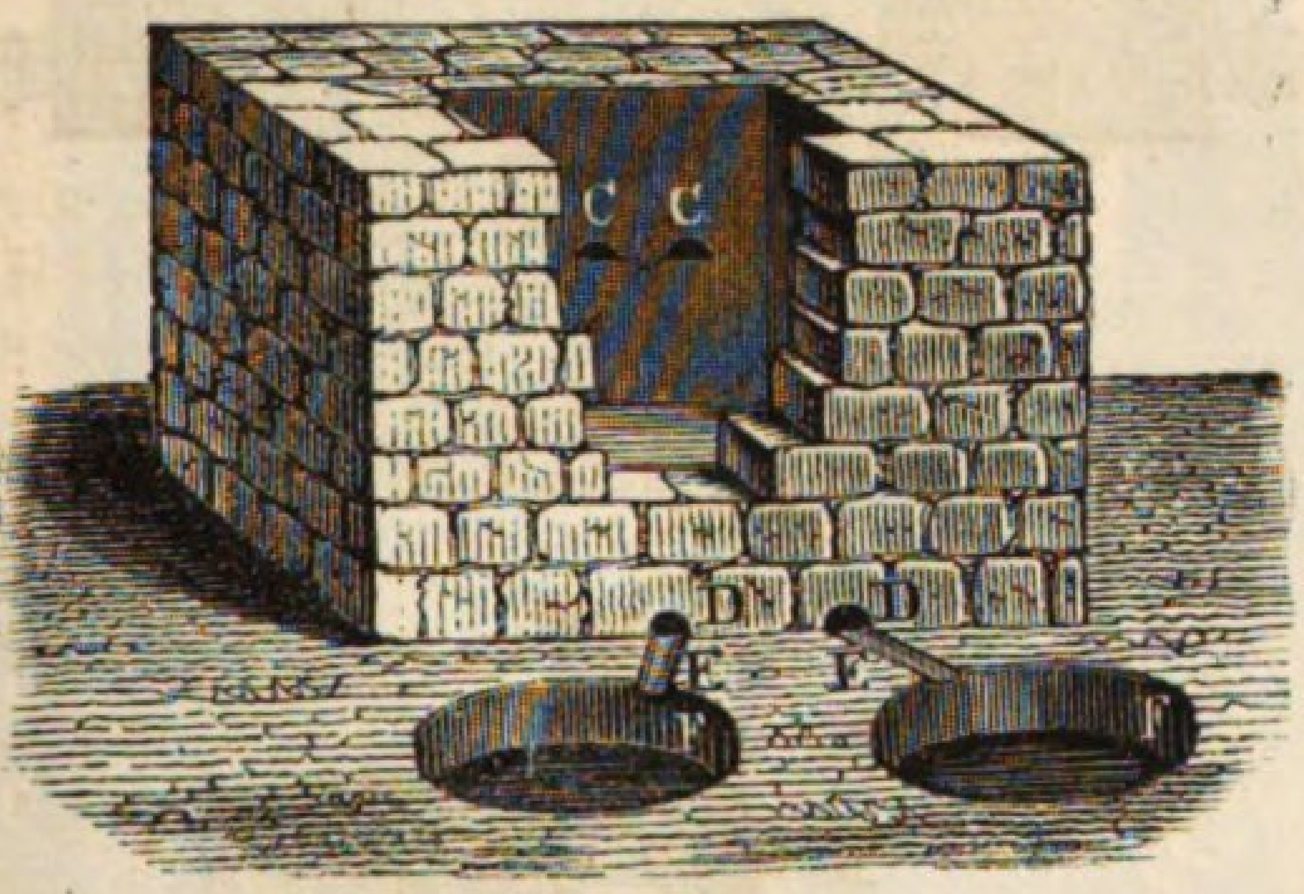
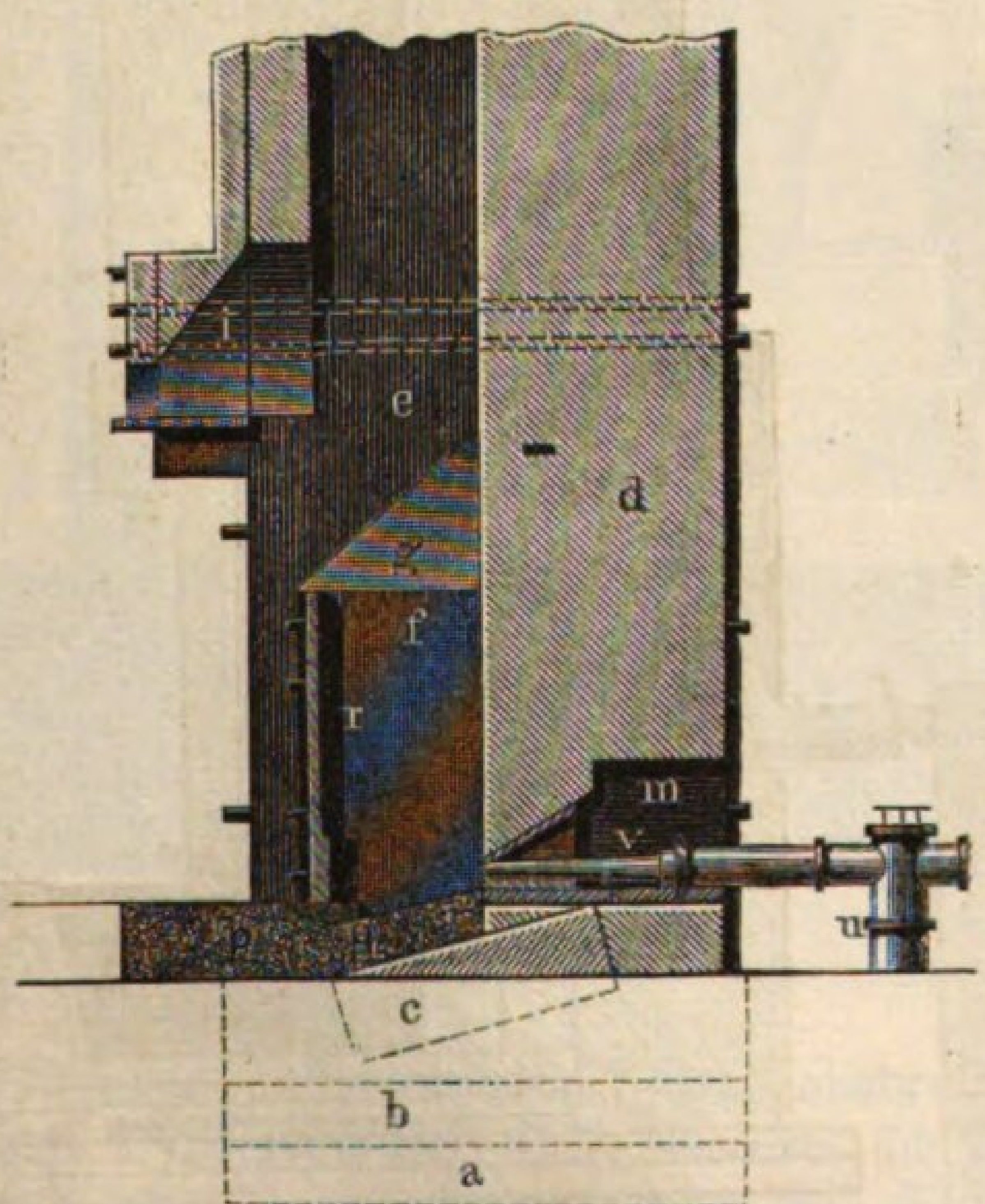
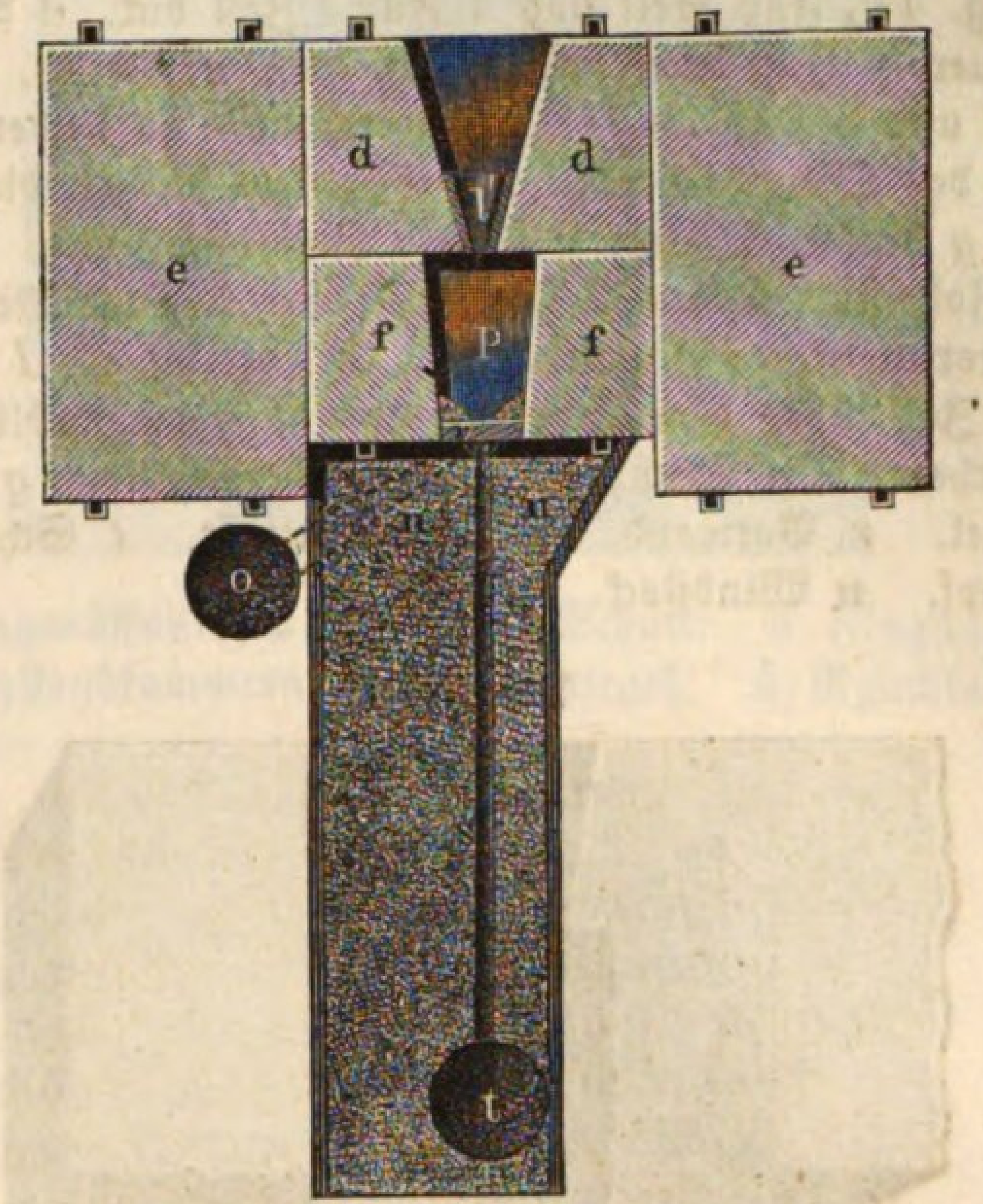


Fig. 1055.



Schlacke länger flüssig bleibt, und dann den Stein in ein mit fließendem Wasser versehenes Granulirbassin absticht, während die Schlacke nach dem Vollwerden des Tiegels durch eine Oeffnung vom Stein abfließt.

Fig. 1056.



Für eisenarme Beschickung verwendet man nach Vorstehendem am zweckmäßigsten einen hohen, eisenhohofenähnlichen Brillenofen (Mansfeld), für eisenreiche Erze niedrige Sumpföfen mit geraden Wänden (Unterharz). Bei mittlerem Eisengehalt kann man noch Vortheile von der Brillenofenconstruction ziehen, wenn man den Ofen mit geraden Wänden nicht zu hoch macht (Oberharz).

δ) der Weite. Dieselbe hat einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Production und kann gleich-

Fig. 1057.



zeitig eine Brennmaterialersparung und längere Ofencampagnen herbeiführen. Mit der Weite der Oefen muß auch die Windmenge und somit die Anzahl der Formen zunehmen. Fig. 1055 bis 1057 stellen einen einförmigen Unterharzer Sumpfofen dar. *a* Fundament mit dem Kreuzabzug *b*. *c* Sohlstein, $5\frac{1}{2}$ Fuß lang, $4\frac{3}{4}$ Fuß breit und 1 Fuß 7 Zoll dick. *d* Brandmauer, 6 Fuß breit und 4 Fuß dick. *e* Pfeiler, 5 Fuß dick und 8 Fuß lang. *f* Futtermauern zu beiden Seiten des Ofenschachtes, vom Sohlstein bis an die Flügel *g* hinten 6, vorn 6 Fuß 8 Zoll hoch, vorn 1 Fuß 4 Zoll und hinten 2 Fuß weit bei 3 Fuß Tiefe. *h* Schornstein. *i* Rauchmantel. *k* Formlager. *l* Form, 10 Zoll über dem Schornstein. *m* Formgewölbe. *n* Vorheerd. *o* Stichheerd. *p* Gestübbesohle. *q* Vortiegel. *r* Vorwand. *s* Schlackentrifft. *t* Schlackensumpf. *u* Windstock. *v* Düse.

Fig. 1058.

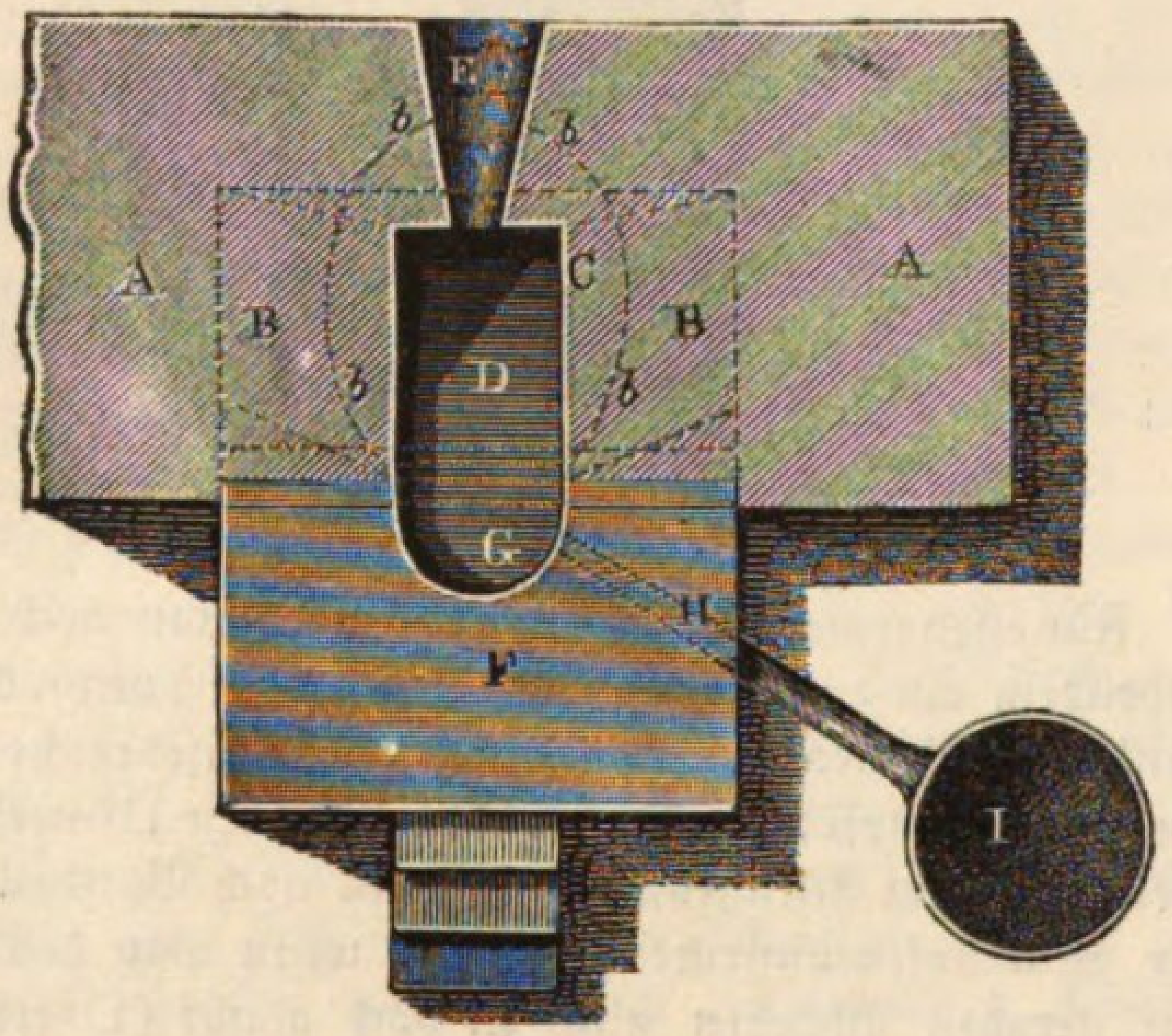
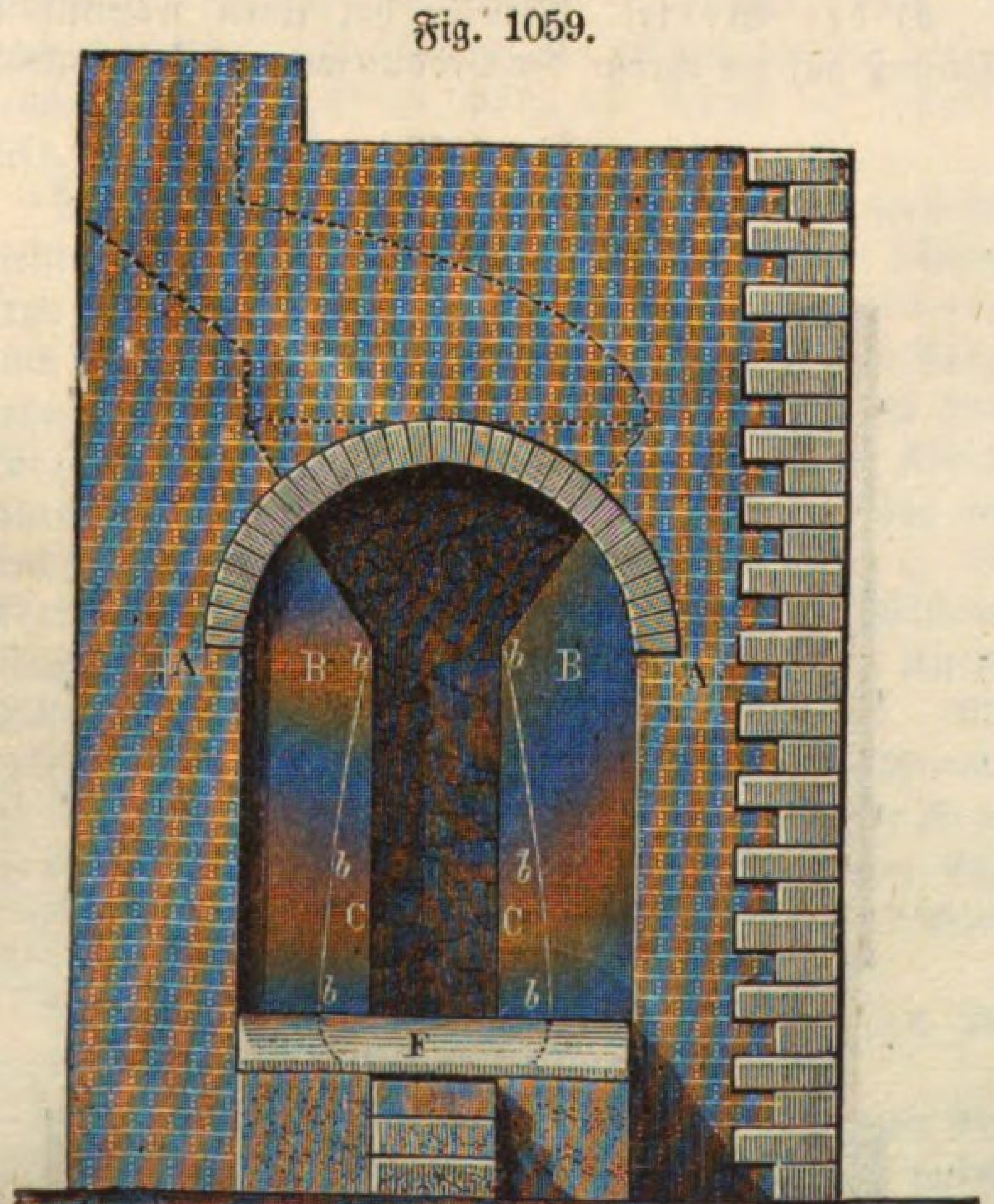


Fig. 1059.



Der Schmelzofen für oxydirte Kupfererze von Chessy bei Lyon (Fig. 1058 u. 1059) ist ebenfalls ein Sumpfofen. *A* Rauhgemäuer. *B* Kernschacht aus Gneiß. *D* Sohle aus einem Gemenge von Thon und Quarz. *E* Form. *F* Vorheerd. *G* Sumpf. *H* Stich. *I* Stichheerd.

Durch Fig. 1060 u. 1061 wird ein dreiförmiger schwedischer Suluofen erläutert. Höhe des Ofenschachtes *A* von der aus feuerfestem Talkschiefer bestehenden Ofensohle *a* bis zur Gicht 24 Fuß, Höhe der Formen *b* 4 Fuß und Höhe des Tümpeleisens *c* über der

Fig. 1060.

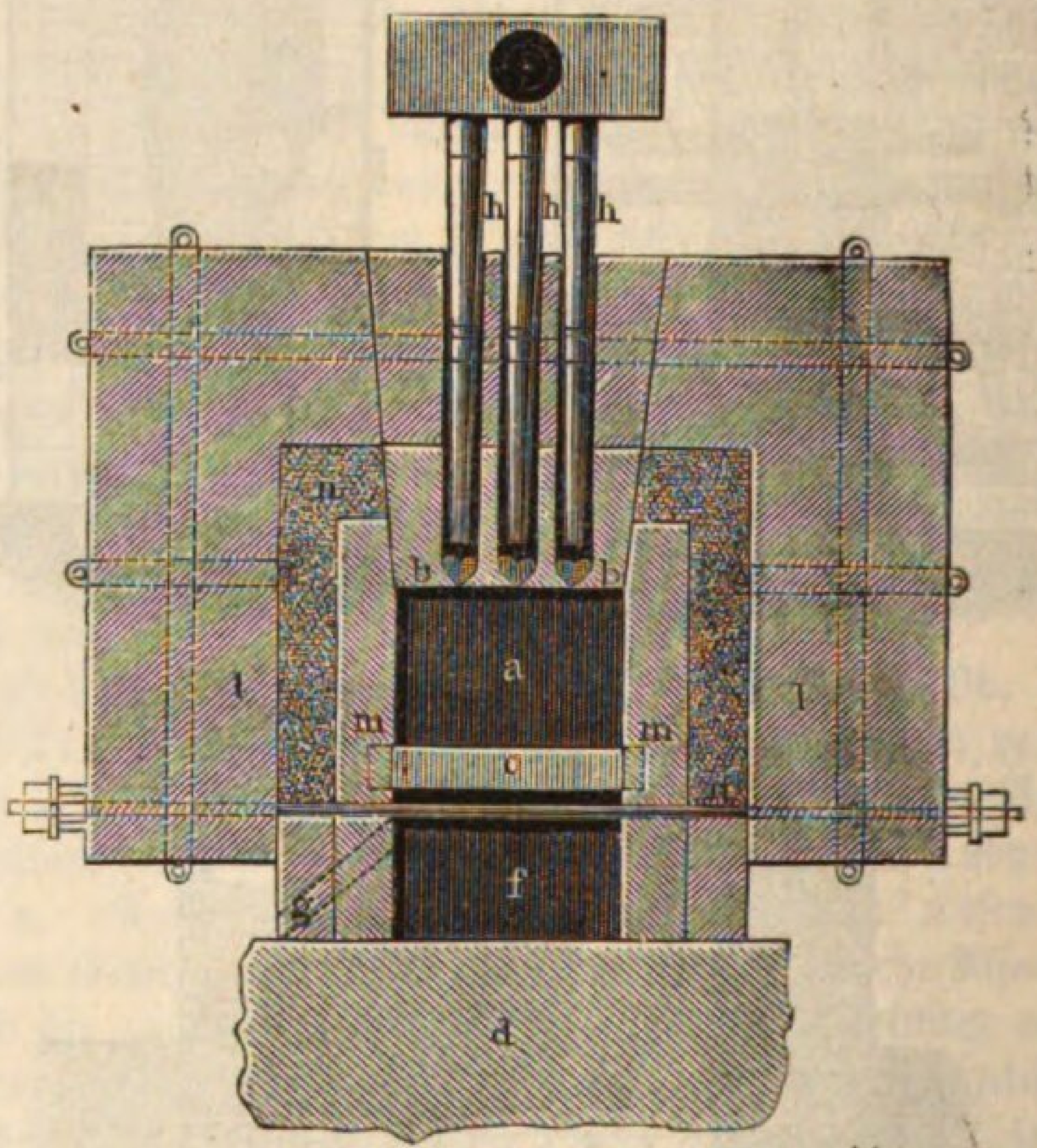
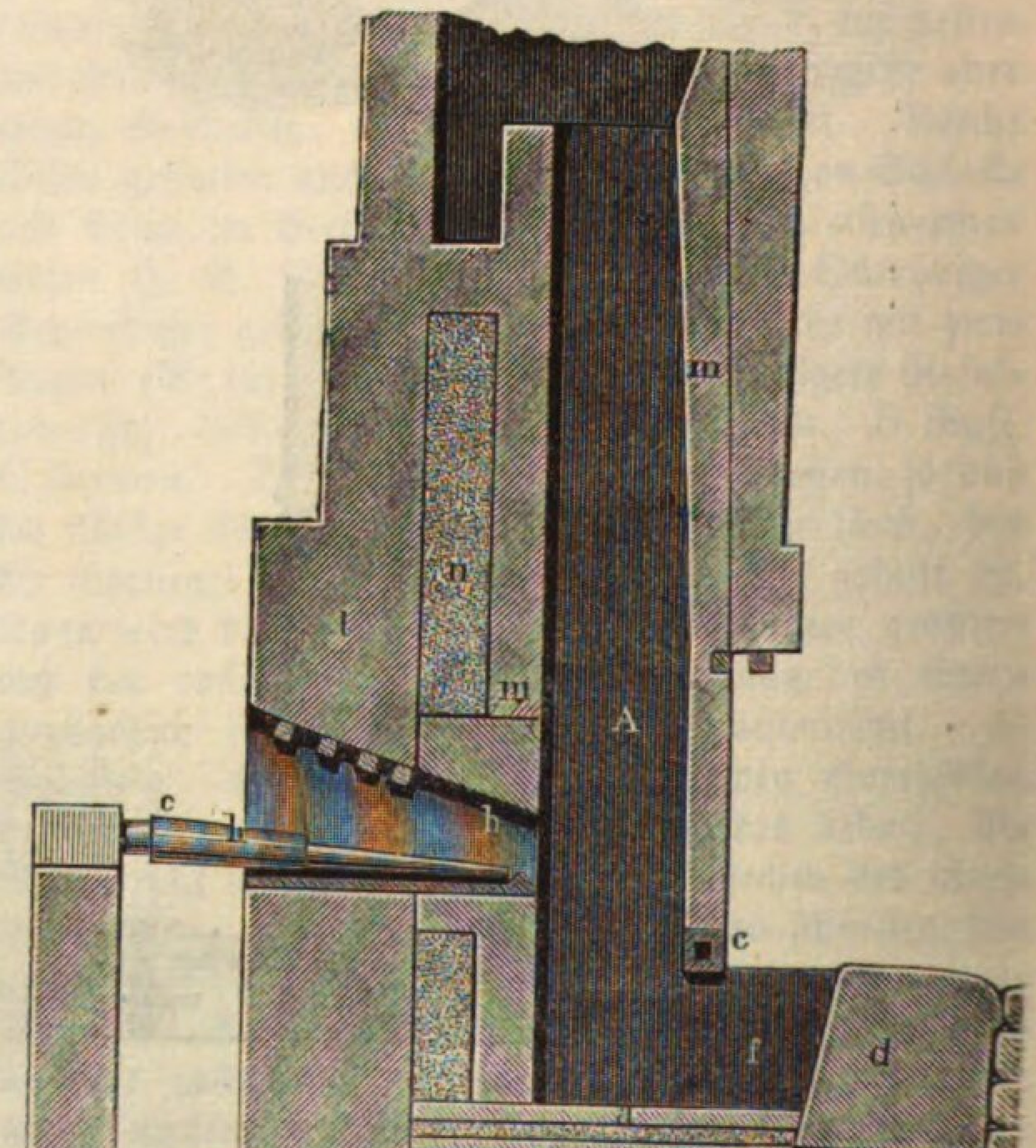


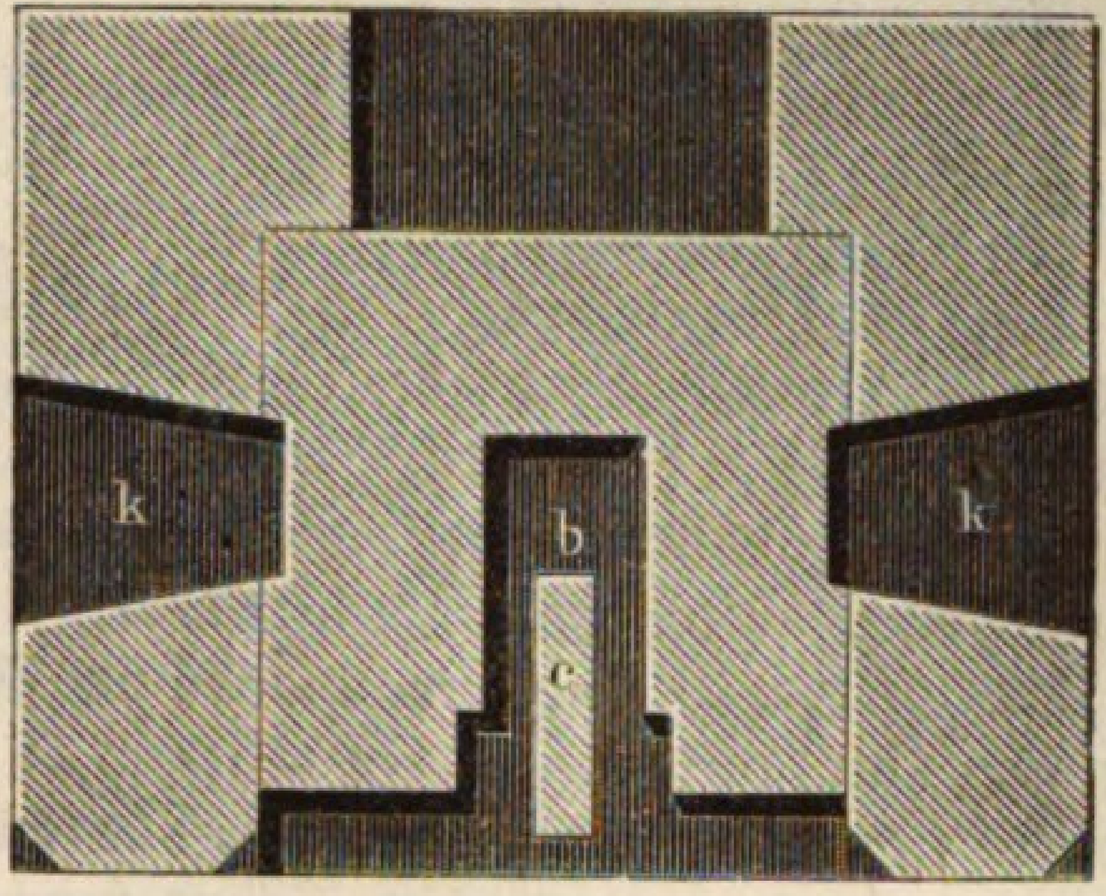
Fig. 1061.



Sohle 2 Fuß 6 Zoll. Weite auf der Heerdsohle 3 Fuß 8 Zoll, in der Formhöhe 4 Fuß, 8 Fuß über der Heerdsohle 6 Fuß, an der Gicht 6 Fuß; Tiefe auf der Heerdsohle 5 Fuß 9 Zoll, im Niveau des Vorheerdes *f* 6 Fuß, des Tümpeleisens 2 Fuß 6 Zoll, 8 Fuß über der Heerdsohle 2 Fuß 6 Zoll, an der Gicht 1 Fuß 9 Zoll. *d* Wallstein. Das Zumachen geschieht mit einem Gestübbe von 2 Th. Lehm und 1 Th. Sand. Die Formen *b* bestehen aus einer 6 Fuß langen, 8 bis 9 Zoll breiten und 3/4 Zoll dicken Eisenplatte, durch Umbiegen vorn zu einem Formmaul gestaltet. Die kupfernen Düsen haben 1 1/2 Zoll Durchmesser und sind mittelst eines Lederschlauches *h* mit dem Windrohr verbunden. *g* Stichcanal. *l* Rauhgemäuer. *m* Kernschacht. *n* Füllung.

Ein zweiförmiger **Mansfelder Brillenofen** neuester Einrichtung ist wie folgt construirt (Fig. 1062 bis 1064). *a* Gestübbe. *b* Sohlstein, 6 Fuß lang, 5 3/4 Fuß breit und 1 1/2 Fuß dick mit 2 Zoll Fall nach vorn. *c* Augenstein, welcher zwischen den Ofenwangen

Fig. 1062.



die Augenöffnungen läßt. *d* Schutt. *e* Flugstaub. *f* Flugstaubkammern. *g* Heerdtiegel. *h* Rauchfang.

Fig. 1063.

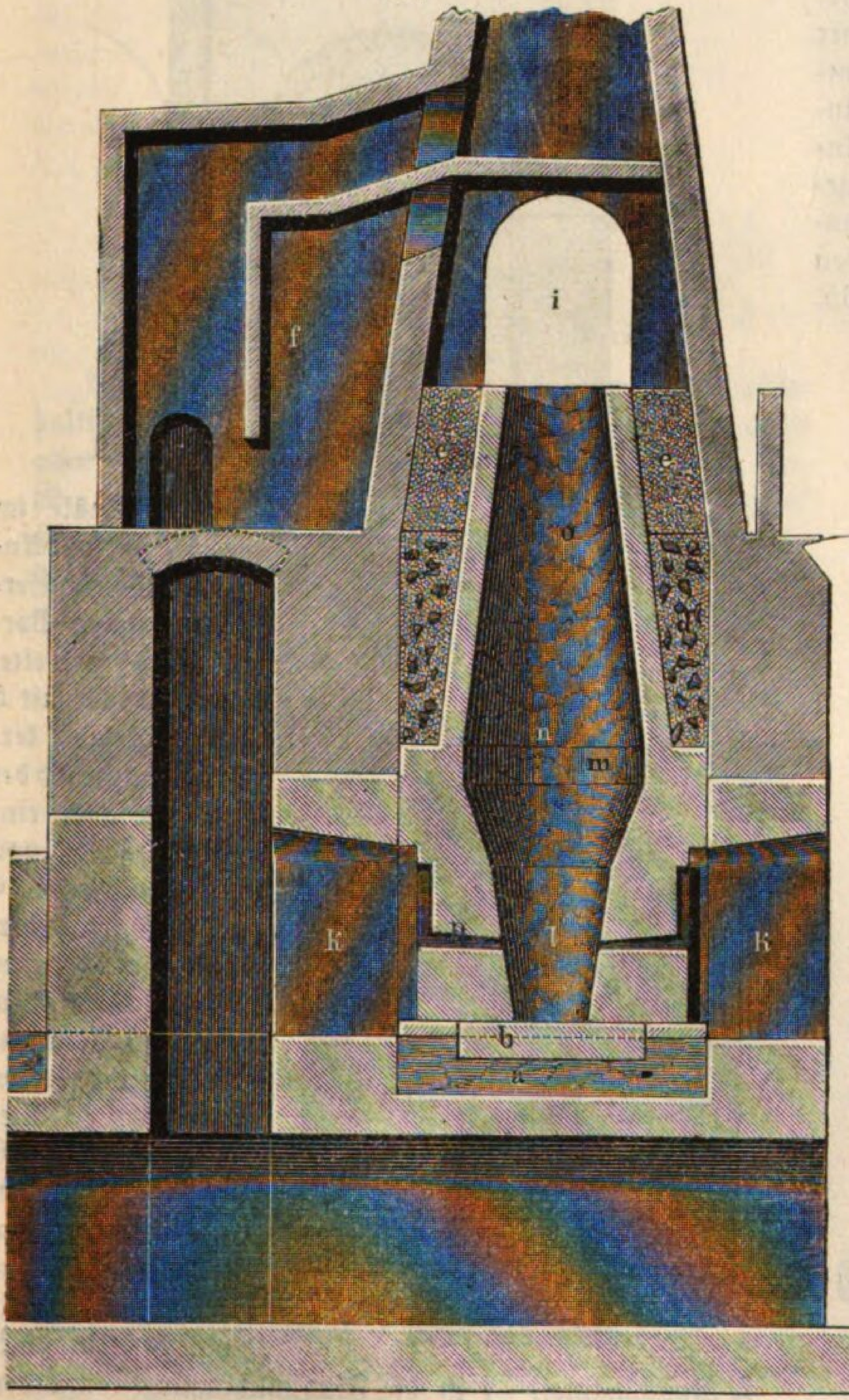
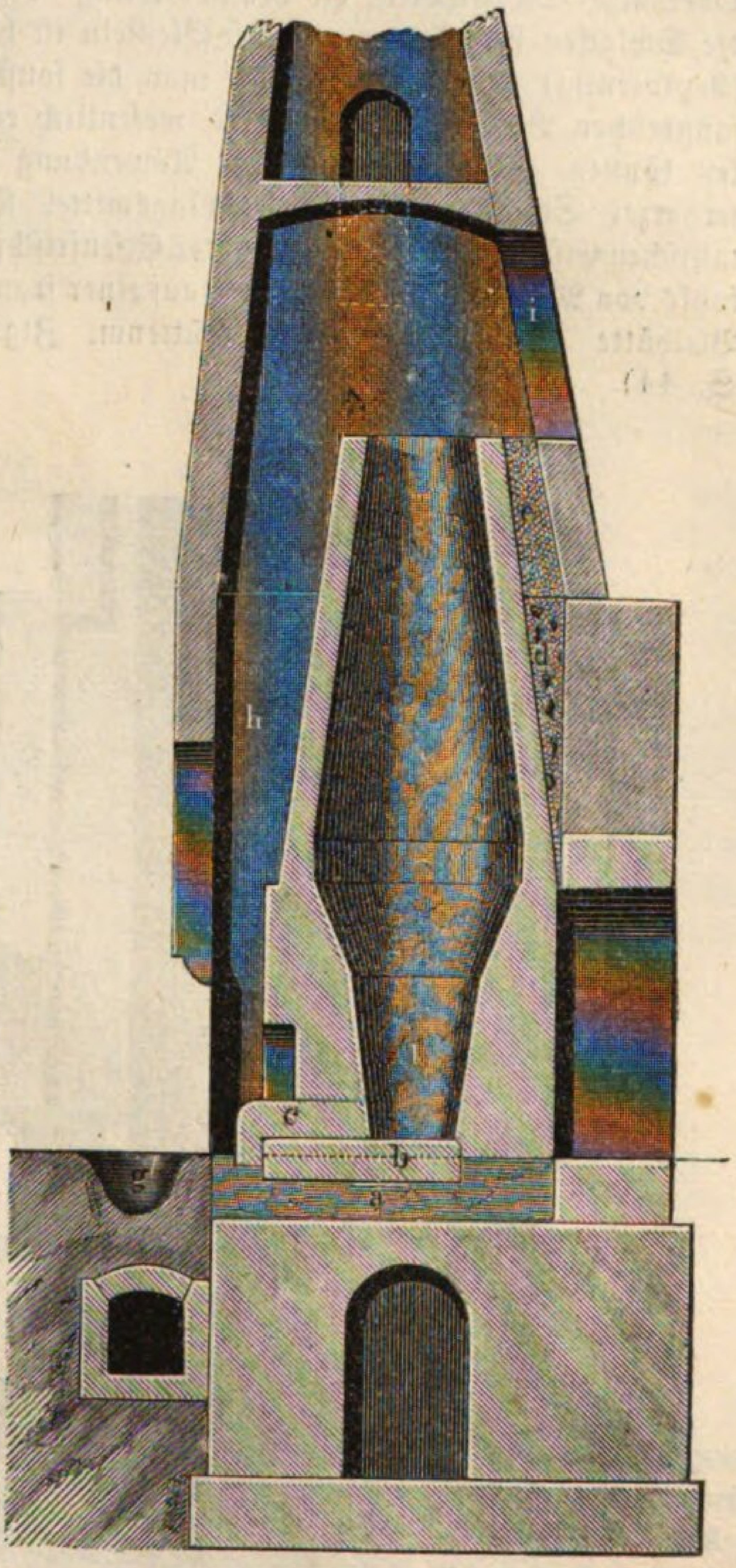


Fig. 1064.

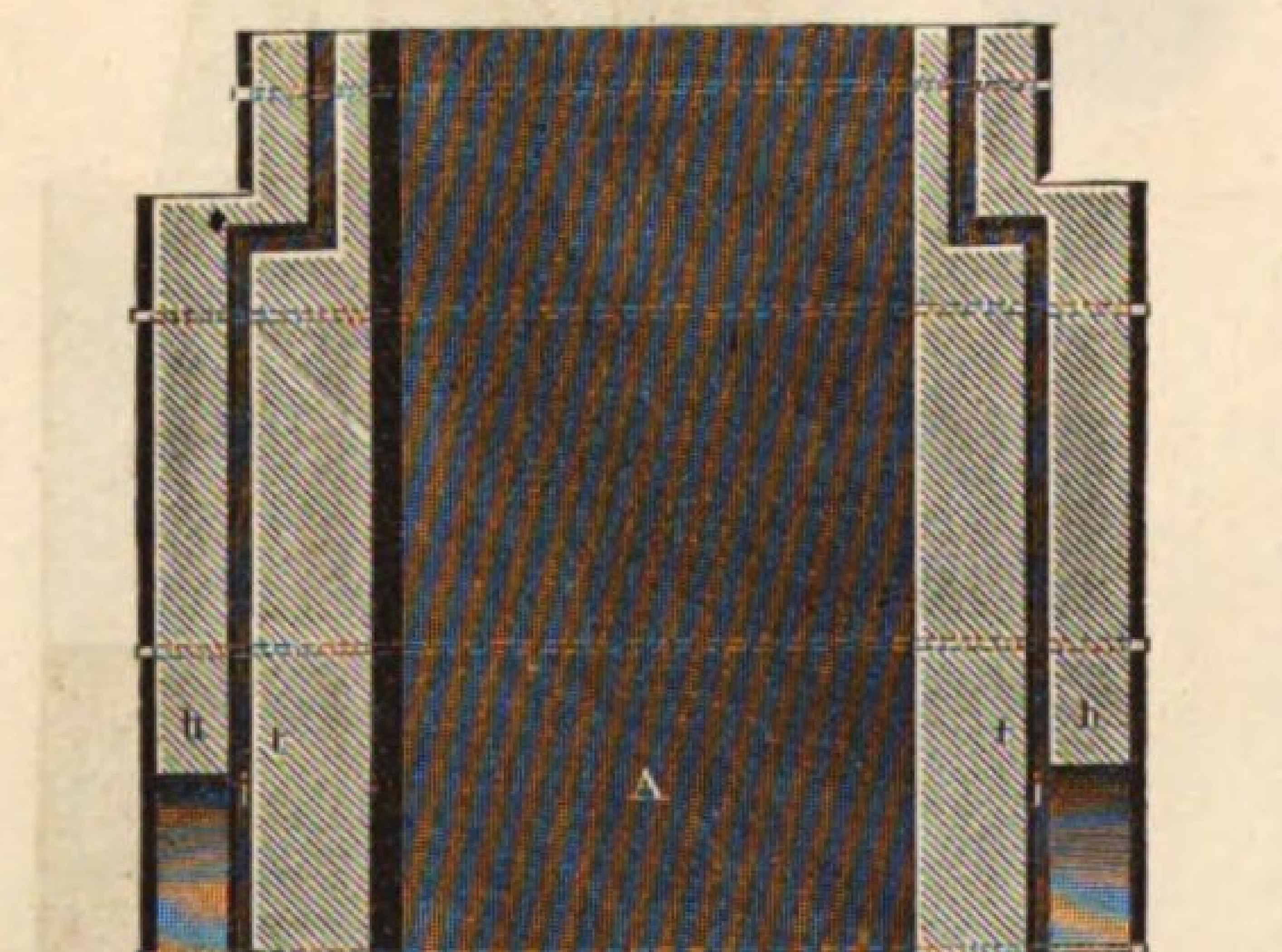


i Chargiröffnung. *k* Formgewölbe. Das quadratische Gestell *l* mit 2 3/4 Fuß unterer Seite erweitert sich nach allen Seiten hin bei 5 Fuß Höhe auf 4 Fuß Seitenlänge. Höhe der Rast *m* 2 1/4 Fuß mit 5 3/4 Fuß oberem Durchmesser, indem die quadratische Gestalt in eine kreisförmige übergeht. Kohlensack *n* von gleicher

Weite $1\frac{1}{4}$ Fuß hoch. *o* Schacht, sich auf $11\frac{1}{2}$ Fuß Höhe an der Gicht auf 3 Fuß Durchmesser zusammenziehend. Höhe der Formen *p* über dem Sohlstein *b* 2 Fuß 8 Zoll.

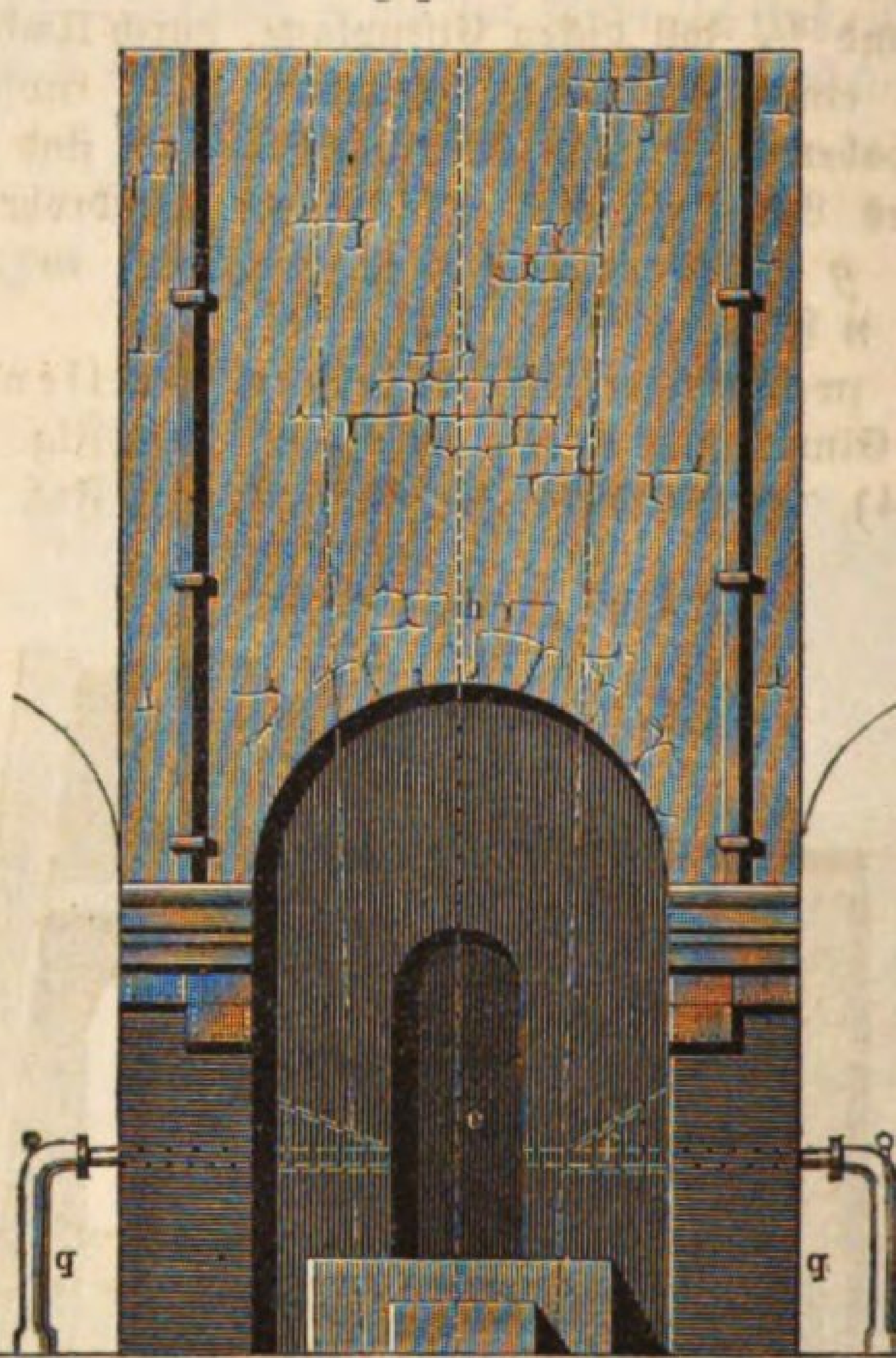
Die größte Production liefern die Rachetteöfen (Bd. II. S. 181). Ursprünglich am Ural zum Verschmelzen von Eisen- und Kupfererzen angewendet, haben dieselben beim Roheisenschmelzen zu Mühlheim am Rhein kein Glück gemacht, sind aber zuerst zu Altenauer Hütte am Oberharze (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, Nr. 5) mit bestem Erfolge zum Verschmelzen der Oberharzer quarzigen Bleiglanzschlieche statt mit Roheisen (Bd. I. S. 932) mit Unterharzer Kupfererzschlacken und Kalk angewendet und auch auf den anderen Oberharzer Hütten nach und nach eingeführt. Man spart dabei das kostspielige Granulireisen und bringt den Silber- und Kupfergehalt der eisenreichen Unterharzer Schlacken (mit etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer) noch aus. Der Ofen hat eine nahezu dreifache Production von den gewöhnlichen einförmigen Oberharzer Schliechöfen, die Rauchbildung ist geringer, die Schlacken sind ärmer und der Bleistein ist bleiärmer (9-procentig) geworden, so daß man die sonst so umfangreichen Bleisteinarbeiten wird wesentlich einschränken können. Die Anregung zur Anwendung der Unterharzer Schlacken als Niederschlagsmittel statt metallischen Eisens hat die Benutzung des Eisenfrischschlackenkohks von Minary und Soudry auf einer französischen Bleihütte gegeben (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, S. 44).

Fig. 1065.



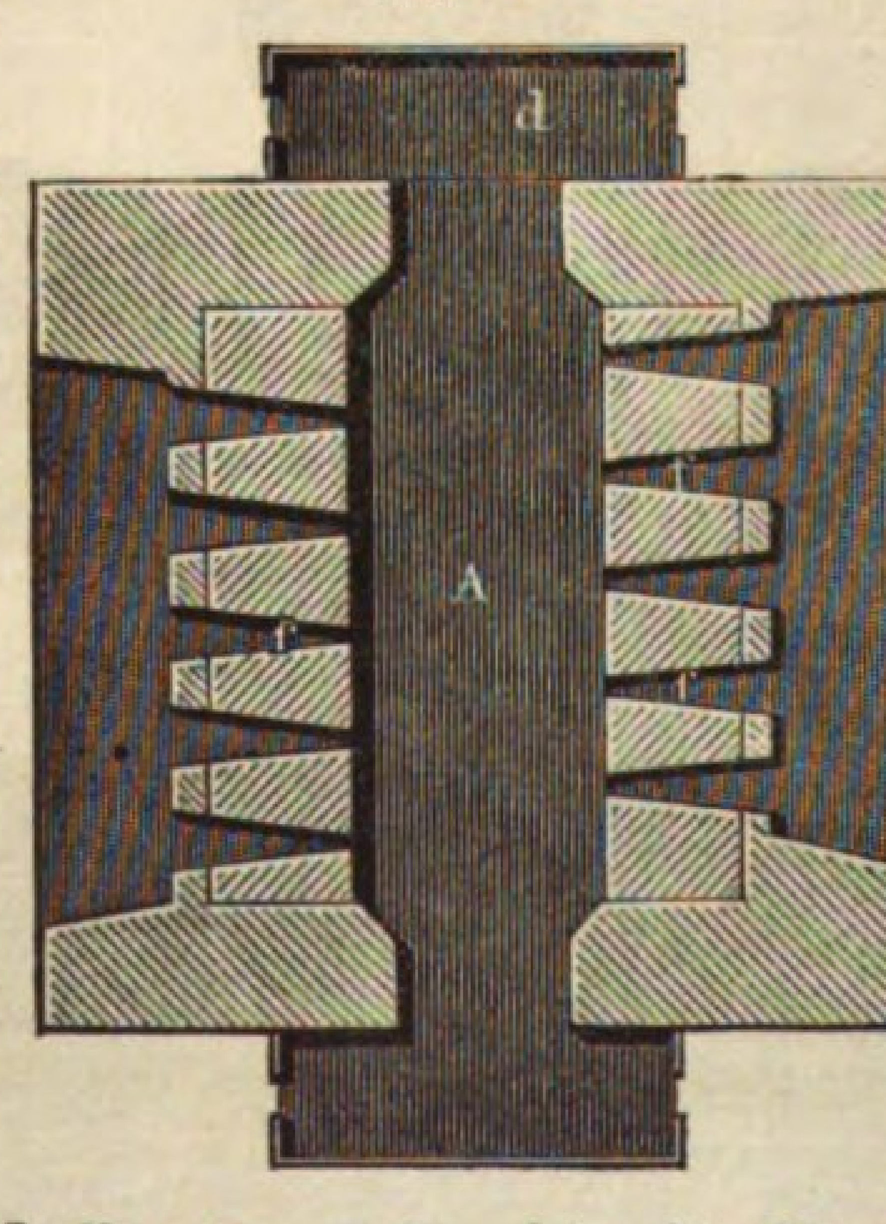
In Rußland hat der Rachetteofen beim Verschmelzen der Kupfererze sehr günstige Resultate ergeben (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, S. 265), dagegen hat sich derselbe im Mansfeldischen nicht bewähren wollen. Neuerdings hat man aber auf dem Elbuferkupferwerk bei Hamburg in einem ganz nach dem Muster des Harzer Bleiofens construirten Rachetteofen (Fig. 1065 bis 1067) auch für Kupfererze im Vergleich zum Flammofenschmelzen günstige Resultate erhalten. *A* Ofenschacht, 20 Fuß hoch, 7 Fuß 4 Zoll lang, oben 4 Fuß

Fig. 1066.



9 Zoll und unten 3 Fuß breit. *a* und *b* Canäle im Fundamente. *c* Sohlstein, 2 Fuß dick mit 5 Zoll Ansteigen nach der Mitte zu, darüber eine Thonschiefer- und Gestübbesohle. *d* Vorheerde, 5 Fuß lang. *e* Vorwand, 2 Fuß breit. *f* fünf Formen an jeder Seite, wechselständig mit 5 Zoll Ansteigen terrassenförmig nach der Mitte zu über einander liegend, von Mittel zu Mittel 16 Zoll aus einander. Höhe der einzelnen Formen über dem Heerdblech des Vorheerdes von der linken nach der rechten Seite zu: $14\frac{1}{2}$, 16, $17\frac{1}{4}$, $16\frac{1}{2}$ und $15\frac{3}{4}$ Zoll. Das Mittel zwischen zwei Formen beträgt 16 Zoll. *g* Windstöcke. *h* Rauchmantel. *i* in die Flugstaubkammern mündender Rauchcanal. Die neueren Oberharzer Bleiöfen haben Wasserformen und Wasserkästen an den langen Seiten des Gestells.

Fig. 1067.



Der Betrieb der Oefen wird gewöhnlich so ge-

führt, ähnlich wie bei Bleiöfen (Bd. I. S. 927), daß man das Brennmaterial (Holzkohlen, Kohks, seltener Anthracit und Holz) an die Vorderwand und die Beschickung an die Form- oder Hinterwand wirft. Nur beim Verschmelzen der eisenarmen Kupferschiefer giebt man mehr horizontale Lagen von Erz- und Brennmaterial, wobei letzteres besser ausgenutzt wird und die kräftig reducirende Wirkung des Kohlenoxydgases nicht zu fürchten ist. Dabei hält man, wenn keine Wasserformen vorhanden, zur Schonung der Form und besseren Vertheilung des Windes nach der Mitte des Ofens zu eine kurze Nase (Bd. I. S. 928) und arbeitet zur möglichsten Entfernung von Antimon, Arsen, Zink ꝛc. mit flammender Gicht (Bd. I. S. 928). Bei gutem Ofengang sondert sich der 25- bis 35-pfündige Stein gut von der nicht zu dünnflüssigen, sich meist einem Bisilicat nähernden Schlacke, wenn man aus besonderen Gründen nicht niedriger silicirte Schlacken erzeugen muß (S. 999). Zuweilen kommt auch die Schlacke wohl über Bisilicat und wird dann zäh und strengflüssiger, wie die Mansfelder Kupferschieferschlacke. Letzterer Fall kommt bei kieselerdereicheren Geschicken vor, wo man lieber zum Schmelzen der strengflüssigeren Schlacke etwas mehr Brennmaterial aufwendet, als durch vermehrte basische Zuschläge das Schlackenquantum erhöht, und dadurch mehr Veranlassung zum Verschlacken des Kupfers giebt. Die Mittel zur Verbesserung eines abnormen Ofenganges sind ähnliche, wie beim Bleierzschmelzen (Bd. I. S. 929), wozu hier noch ein Zuschlag von rohen Erzen kommen kann, wenn man zu stark geröstet hat und neben zu kupferreichem Stein gleich Schwarzkupfer beim Erschmelzen fällt.

Die Producte vom Schmelzen können sein:

a) Rohstein, in Scheiben abgehoben oder granulirt, je nachdem derselbe mehr oder weniger vollständig abgeröstet werden soll; eine Verbindung von FeS (Cu_2S, Fe_2S, PbS, NiS, CoS, ZnS, AgS)ⁿ von folgender Zusammensetzung:

	Mansfeld.	Riechelsdorf.	Fahlun.	Unterharz.
Kupfer	24 bis 53	43 bis 44	8,5 bis 12	57,5 bis 62
Eisen	17 „ 38	25 „ 27	55 „ 62	11 „ 17
Zink		—	1,5 „ 3	
Nickel	bis 5	0,5 bis 1,2	—	
Kobalt	u. mehr.	—	— 1 „	2
Mangan		2 bis 2,3	—	
Blei	0,4 bis 1,5	0,9 „ 1,2	Spr. bis 4	
Silber	0,13 „ 0,30			Spr. bis 1,4
Schwefel	25 „ 32	27 „ 28	25 „ 27	24
Kieselsäure	0,6 „ 1,6	0,5 „ 1	—	—

b) Speise, vom Verschmelzen antimon- und arsenhaltiger Erze, hauptsächlich (Fe, Ni, Co)^4 As mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Cu, Fe, Pb, Zn, Sb, Ag ꝛc. gemengt. Dieselbe wird entweder weiter für sich oder gemeinschaftlich mit dem Rohstein verarbeitet. Silber und Gold enthaltende Speisen werden, wie bei diesen Metallen angegeben, weiter behandelt.

Zusammensetzung einiger Speisen:

	Stephanshütte.	Oker.	Schmöllnitz.	Deblarn.
Kupfer	26,93	81,87	12,99	48,10
Blei	—	10,26	0,09	20,69
Eisen	9,11	2,75	12,63	1,20
Nickel	—	Spr.	1,40	0,32
Kobalt	—	Spr.	0,09	—
Wismuth	—	—	1,26	2,04
Antimon	62,41	2,55	60,00	21,56
Arsen	—	1,01	7,42	0,78
Silber	0,2	0,22	—	—
Schwefel	1,37	0,60	2,04	1,88

c) Rohschlacken. Nähern sich den Bisilicaten (Fahlun, Oberharz ꝛc.), können aber auch in basischere Silicate (Unterharz) und Gemenge von Bi- und Trisilicaten (Mansfeld, Riechelsdorf) übergehen. Dieselben werden entweder abgesetzt oder als Zuschläge beim Schmelzen wieder verwendet, zu Mauersteinen geformt ꝛc.

	Fahlun.	Oberharz.	Mansfeld.	Unterharz.	Chessy.
Kieselsäure	40 bis 45,5	34 bis 39	48 bis 57	17 bis 23,5	51 bis 59
Thonerde	3,5 „ 4,5	3 „ 10	4,5 „ 16	3,5 „ 5,5	5 „ 11
Kalkerde	Spr. „ 3,5	3,5 „ 5	19 „ 23	2,5 „ 3,5	11 „ 24
Magnesia	1,2 „ 7,2	Spr. „ 0,2	0,8 „ 4	0,5 „ 1,3	Spr. „ 3,5
Eisenoxydul	43 50	45 „ 49	4,4 „ 13	65,5 „ 70	3 „ 12,5
Kupferoxydul	—	Spr. „ 0,2	0,3 „ 0,7	1,7 „ 2	0,5 „ 4
Zinkoxyd	—	2 „ 3	1 „ 1,3	0,5 „ 1	—
Bleioxyd	—	1 „ 2	—	—	—
Manganoxydul	—	1 „ 2	—	—	—
Schwefelmetalle	—	1,5 „ 4	—	2 bis 4	—

d) Eisensauen, gewöhnlich Gemenge von Eisen mit anderen Metallen (Blei, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer, Molybdän, Gold, Silber ꝛc.) und Nichtmetallen (Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Silicium ꝛc.). Dieselben werden entweder unbenutzt gelassen oder, namentlich wenn man sie zerkleinern kann, durch Verblasen in Heerden (Atvidaberg), Glühen mit Schwefel oder Schwefelkies in Flammöfen (Sibirien ꝛc.) weiter auf die darin enthaltenen nutzbaren Metalle verarbeitet.

Die Mansfelder Eisensauen enthalten 57 bis 77 Eisen, 1,8 bis 4,3 Kupfer, 0,7 bis 3,3 Kobalt, 1 bis 4,6 Nickel, 10 bis 27 Molybdän, 0,3 Silicium, 1,5 bis 2,5 Arsen, 1,2 bis 6 Phosphor, Spur bis 2 Schwefel, 0,3 bis 1,4 Kohlenstoff.

e) Ofenbrüche. Bilden sich hauptsächlich bei einem Zinkblendegehalt der Erze auf die Bd. I. S. 894 angegebene Weise; zuweilen finden sich im Ofenheerd krystallinische Ausscheidungen (Kupferkies und Buntkupfererz, Zinnoxyd, Feldspathe rc.). Bei einem Kupfergehalt werden die Ofenbrüche je nach Umständen aufbereitet oder geröstet und beim Schmelzen wieder zugesetzt.

f) Gichtgase, werden wohl zum Erhitzen der Gebläseluft verwendet (Riechelsdorf).

3) Rösten und Concentriren der Rohsteine. Je nach Umständen (S. 985) werden die Rohsteine gleich todtgeröstet und auf Schwarzkupfer verschmolzen (Norwegen, Schweden rc.), oder nur theilweise abgeröstet und ähnlich wie Erze nochmals auf Stein verschmolzen, um die fremden Metalle zu verschlacken und das Kupfer im Stein anzureichern. Zuweilen muß, namentlich bei antimon- und arsenreichen Geschicken, das Rösten und Concentriren nochmals wiederholt werden. Meist fällt dann neben Concentrationsstein schon etwas Schwarzkupfer. Das Rösten der Steine geschieht je nach ihrer Beschaffenheit oder je nachdem dieselben weiter behandelt werden sollen, in denselben Apparaten, wie das der Erze, meist in bedachten Haufen oder Stadeln, wenn man das Röstgut auf gewöhnlichen Concentrationsstein oder Schwarzkupfer durchstechen will, in Schachtöfen (z. B. im Mansfeld'schen im Gerstenhöfer'schen Ofen), in Flamm- oder Gefäßöfen, wenn man die schweflige Säure auffangen oder den Lechen einen bestimmten Röstgrad, z. B. behuf demnächstiger Entsilberung, ertheilen will. Danach kommen denn auch die Steine bald in Stücken, bald in gepulvertem Zustande zur Röstung. Das Verschmelzen der gerösteten Steine geschieht unter Zuschlag saurer Schlacken in den Erzöfen ganz ähnlich, wie das der Erze. Geröstete Steine enthalten zuweilen durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Schwefelkupfer gebildetes metallisches Kupfer und Kupferoxydul; auch blüht aus heißen Steinen beim Erkalten nicht selten haarförmiges Kupfer (Haarkupfer) aus.

Als Hauptproducte erfolgen:

a) Concentrations- oder Spursteine, reicher an Kupfer, als die Rohsteine. Ein Mansfelder Spurstein enthielt z. B. 51,4 Cu, 18,7 Fe, 6,5 Ni und Zn, 24,4 S; Oberharzer Spursteine 64 bis 80 Cu, 1 bis 8 Fe, 0,5 bis 7 Pb und 17,5 bis 20 S.

b) Schlacken, gewöhnlich etwas basischer als die zugehörigen Erzschlacken. Solche Schlacken aus dem Mansfeld'schen hielten 33 bis 24 SiO_3, 5,5 bis 11 Al_2O_3, 32 bis 52 FeO, 5 bis 17 CaO, Spur bis 4,5 MgO, 0,5 bis 3 Cu_2O.

4) Schwarzkupferschmelzen. Die Leche werden todtgeröstet, um den Schwefel möglichst vollständig zu entfernen und das Kupfer, wie die fremden Metalle in Oxyde überzuführen. Wird dann das Röstgut mit sauren Schlacken einem reducirenden Schmelzen bei passender Temperatur unterworfen, so werden die fremden Oxyde verschlackt, das Kupfer reducirt sich und scheidet sich bei Abwesenheit von Schwefel im metallischen Zustande aus. Da man die Temperatur nicht in der Gewalt hat, so reduciren sich auch fremde Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd, theilweise und ihr Radical geht ins Kupfer. Um eine Verschlackung des letzteren thunlichst zu vermeiden, macht man die Beschickung basischer, als bei den Erz- und Steinschmelzen, weil dann das Eisenoxydul als stärkere Base etwa verschlacktes Kupfer ausscheidet. Wegen basischerer Beschaffenheit der Schlacke erstarrt diese leichter und greift den Ofen stärker an, so daß nur kürzere Campagnen gemacht werden können. Da selbst bei der sorgfältigsten Röstung im Großen immer etwas Schwefel im Röstgut bleibt, so bildet sich bei diesem Schmelzen eine geringe Menge Stein (Dünnstein). Man wendet zum Schmelzen entweder die Erzöfen an, wenn dieselben nicht zu hoch sind, sonst niedrigere Oefen, um der Reduction von Eisen möglichst entgegenzuwirken, und beschleunigt aus letzterem Grunde auch den Proceß thunlichst. Wegen größerer Strengflüssigkeit des Schwarzkupfers muß das Schmelzen bei höherer Temperatur (lebhafterem Gebläsewechsel und stärkerer Windpressung) geschehen, was bei höherem Ofenschachte die Eisenreduction sehr begünstigen würde.

Als Hauptproducte erfolgen:

a) Schwarzkupfer, welches entweder gleich mit den bei den Steinschmelzungen etwa gefallenen Kupfern gaar gemacht oder zuvor wohl entsilbert wird. Mansfelder Schwarzkupfer enthielten 88 bis 95 Cu, 1,4 bis 3,5 Fe, 1 bis 6 Pb, 1 bis 4 Zn, Ni und Co, 0,5 bis 1 S; Riechelsdorfer Schwarzkupfer 71 bis 92 Cu, 1,5 bis 11 Fe, 0,3 bis 0,9 Pb, 3 bis 10 Zn, Ni, Co, 1 bis 11 S. Schmutzig braun, spröde, körnig oder krystallinisch.

b) Schwarzkupferschlacken, welche wegen ihres Kupfergehalts bei den Steinschmelzungen wieder zugeschlagen werden. Dieselben enthalten häufig $m[3(FeO, CaO, MgO, PbO, MnO)SiO_3] + Al_2O_3 . SiO_3$ mit mehr oder weniger $3(FeO, CaO, MgO, PbO, MnO) 2SiO_3$ und nähern sich dann zuweilen der Zusammensetzung $m[3(FeO, CaO, MgO, PbO, MnO) 2SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$. Fahluner Schlacken enthielten 27 bis 32 SiO_3, Spuren bis 3,5 Al_2O_3, 65 bis 69 FeO, 1,5 bis 2,5 CaO und MgO, Spur bis 1 Cu_2O. Mansfelder Schlacken 38 SiO_3, 47 bis 49 FeO, 9 bis 11 CaO, Spur bis 1,5 MgO, 1,5 bis 2,9 Cu_2O.

c) Dünnsteine, im Wesentlichen Schwefelkupfer und Schwefeleisen. Es enthielten Dünnsteine von

	Mansfeld.	Fahlun.	Riechelsdorf.
Kupfer	57 bis 61	56,78	61,26
Eisen	16 „ 18,5	17,23	13,70
Kobalt	—	—	4,11
Zink	—	0,74	—
Schwefel	20 bis 24	24,50	22,51

5) Gaarmachen des Schwarzkupfers. Die Reinigung des Kupfers durch ein oxydirendes Schmelzen, wobei die fremden Metalle leichter verschlackt werden, als das Kupfer, geschieht je nach seiner Reinheit im kleinen oder großen Gaarheerd, letzterer auch Spleißofen genannt. Während in ersterem die durch zugeführte Gebläseluft oxydirten Metalle mit dem Brennmaterial einige Zeit in Berührung bleiben, dadurch theilweise reducirt werden und wieder ins Kupfer gehen, so läßt sich dieser Apparat nur für reinere, namentlich eisenhaltige Schwarzkupfer mit Vortheil anwenden, während die unreineren, namentlich antimon- und arsen-

haltigen dem Spleißofen zufallen. Auf dessen von der Flamme bestrichenem und von der Gebläseluft getroffenem Heerde herrscht eine rein oxydirende Wirkung und die fremden Metalloxyde werden, ohne mit dem Brennstoff in Berührung zu kommen, in der Schlacke aus dem Ofen geschafft. Dabei entsteht allerdings ein größerer Verlust durch verschlacktes Kupfer, als im kleinen Heerd, wobei dasselbe durch den Brennstoff zum großen Theil immer wieder aus den Schlacken reducirt wird.

Um zu möglichst geringem Kupferverlust zu gelangen, unterwirft man wohl das Schwarzkupfer im Spleißofen so lange einem oxydirenden Schmelzen (Verblasen), bis die roth werdende Schlacke die Zunahme der Kupferverschlackung anzeigt, zapft dasselbe (Verblasenkupfer) dann ab und macht dieses im kleinen Heerd völlig gaar.

Bei diesem Gaarungsproceß spielt das Kupferoxydul eine Hauptrolle. Bei Einwirkung des Gebläsewindes auf die Oberfläche des eingeschmolzenen Schwarzkupfers oxydiren sich zunächst die Unreinigkeiten, aber auch ein großer Theil Kupfer zu Oxydul. Dieses hat die Eigenschaft, von der Oberfläche aus sich nach unten hin mechanisch mit dem Kupfer zu mengen und dabei seinen Sauerstoff an die fremden Metalle abzugeben, deren Oxyde dann auf die Oberfläche steigen und man von hier entweder als halb geschmolzene, gefrittete Massen (Eisen-, Nickel-, Kobaltoxyd ꝛc.) abzieht oder als flüssige Schlacken abfließen läßt. Letzteres ist bei einem Bleigehalt der Kupfer der Fall, indem das gebildete Bleioxyd mit anderen Metalloxyden flüssige schlackenähnliche Massen giebt. Die von Schlacke entblößte Oberfläche des Kupfers oxydirt sich von Neuem und die Oxydation der fremden Metalle durch das Kupferoxydul muß bis zu ihrem Verschwinden (Gaarwerden des Kupfers) fortgesetzt werden. Am leichtesten oxydiren sich Eisen, Blei und Zink, weit schwieriger Kobalt und Nickel und auch Antimon und Arsen werden wegen großer Verwandtschaft zum Kupfer innig von demselben zurückgehalten. Man sucht diese Stoffe dadurch möglichst zu beseitigen, daß man sich durch länger fortgesetzten Oxydationsproceß einen Ueberschuß von Kupferoxydul bilden läßt (übergaares Kupfer) oder daß man etwas Blei hinzufügt. Dieses oxydirt sich, trägt dann zur Oxydation jener Stoffe bei und verschlackt dieselben. Kommen Antimon und Nickel im Schwarzkupfer vor, so bildet sich eine aus $18 (CuO \cdot NiO) \cdot SbO_3$ bestehende Substanz (Kupferglimmer), welche das Kupfer (Glimmerkupfer) als goldgelbe oder blaßgrüngelbe glänzende Blättchen durchzieht und durch Zusatz von Blei thunlichst entfernt wird.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der im Schwarzkupfer selten fehlende Schwefel. Derselbe wird durch das Kupferoxydul großentheils oxydirt und als schweflige Säure entfernt, ein Theil scheint aber fest ans Kupfer gebunden zu bleiben, bis dasselbe gaar geworden; aber auch dann wird dieser Rest Schwefel nur vom Kupferoxydul oxydirt, wenn eine gewisse, nicht zu hohe Temperatur und nicht zu viel Kupferoxydul vorhanden ist. Sind diese Bedingungen vorhanden, so entwickelt sich plötzlich schweflige Säure mit großer Heftigkeit und wirft Kupfer (Sprühkupfer) in kleinen Kügelchen weit umher (Spratzen, Spritzen, Sprühen des Kupfers, Kupferregen). Dabei zeigt sich das Kupfer blasig, wenn man es in diesem Zustande ausgießt (Steigen des Kupfers). Noch nicht gaares (zu junges) oder übergaares Kupfer sprüht nicht oder nur wenig. Nach einer anderen Ansicht soll flüssiges Kupfer die Fähigkeit besitzen, bei hoher Temperatur (ähnlich wie Silber Sauerstoff) die gebildete schweflige Säure zu absorbiren, und dieselbe nur bei einer gewissen niedrigeren Temperatur mit Heftigkeit entlassen.

a) Gaarmachen im kleinen Heerd (Fig. 1068 u. 1069). *a* gemauerte Heerdgrube mit schwerem Gestübbe (Gemenge von 1 Th. gepulverter Kohle und 3 Th. Thon nebst etwas Sand) ausgekleidet, von 1 ½ bis 2 Fuß Durchmesser und 8 bis 10 Zoll Tiefe. *t* Brandmauer. *d* Canal zur Entfernung der Schlacken. *E* stark (20° und mehr) stechende Düse. *m* Gemäuer. Man füllt den mit Seitenblechen versehenen Heerd mit Kohlen oder leichten Kohks, schichtet auf dieselben in 6 bis 8 Zoll Entfernung von der Brandmauer Schwarzkupferstücke (3 bis 8 Ctnr., in Schweden bis 30 Ctnr.) so auf, daß die stärkeren Ränder der Form zugekehrt sind. Der Raum zwischen Kupfer und Brandmauer wird mit kleinen Kohlen ausgefüllt, glühende Kohlen zugegeben, das Gebläse angelassen und die Kupferstücke, indem man sie nach und nach vorschiebt, vor dem Gebläse allmälig niedergeschmolzen, wobei schon eine Oxydation der fremden Stoffe eintritt. Unter öfterer Erneuerung der Kohlen giebt man so lange Kupferstücke nach, bis der Heerd voll geworden, indem man die gebildeten Schlacken entweder abfließen läßt oder sie öfters abräumt, nachdem die Kohlen weggenommen. Hierauf läßt man das Gebläse auf die Oberfläche des flüssigen Kupfers wirken, wobei die oben (S. 1013) angegebenen Reactionen eintreten, und sorgt für das öftere Entfernen der Schlacke, bis die Kennzeichen der herannahenden Gaare zu bemerken (rothe Spitzen an der vorher nur grünen Flamme, Rothwerden der anfangs schwarzen oder grünen Schlacke, Oberflächenbeschaffenheit des Kupfers). Dann bringt man ein blankes cylindrisches Eisen (Gaareisen) durch die Form an einer von Schlacke freien Stelle in das Kupfer, läßt den Ansatz daran (Gaarspan) erkalten, schlägt ihn ab und erkennt aus seiner Beschaffenheit den Zustand des Kupfers. Ein dicker, äußerlich glatter und innen gelber Span deutet auf noch zu unreines,

Fig. 1068.

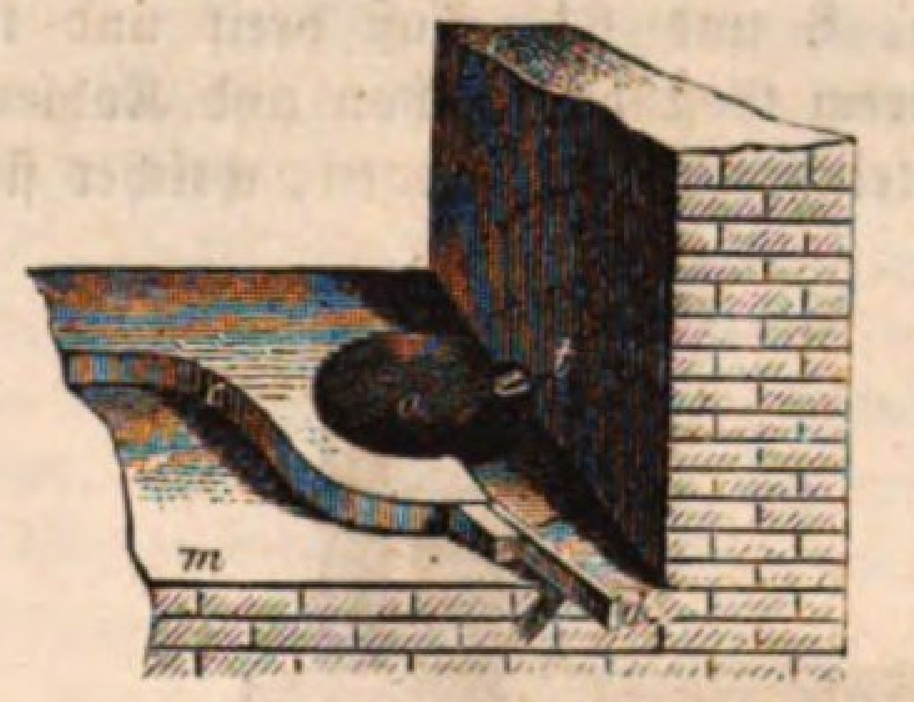
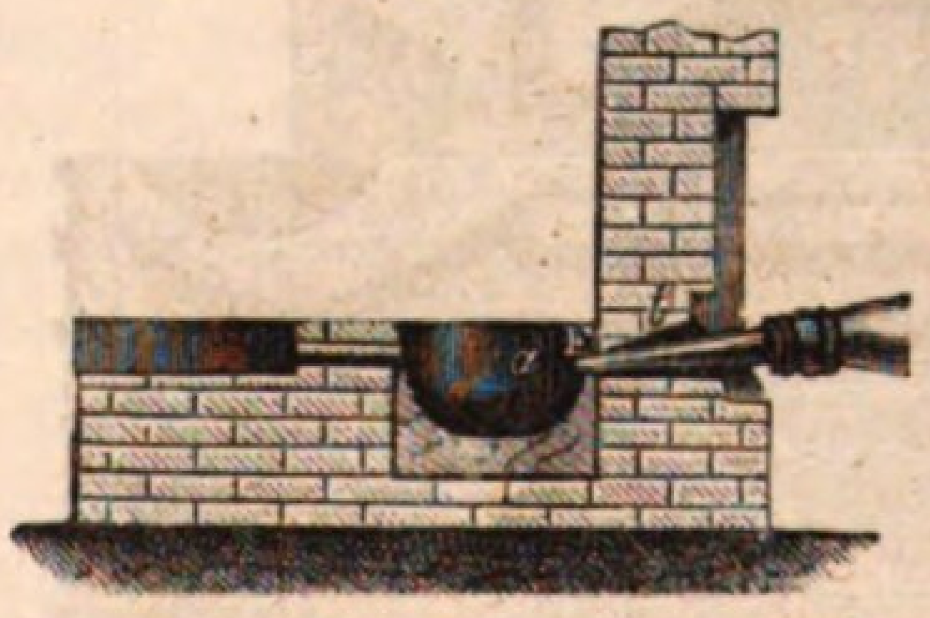


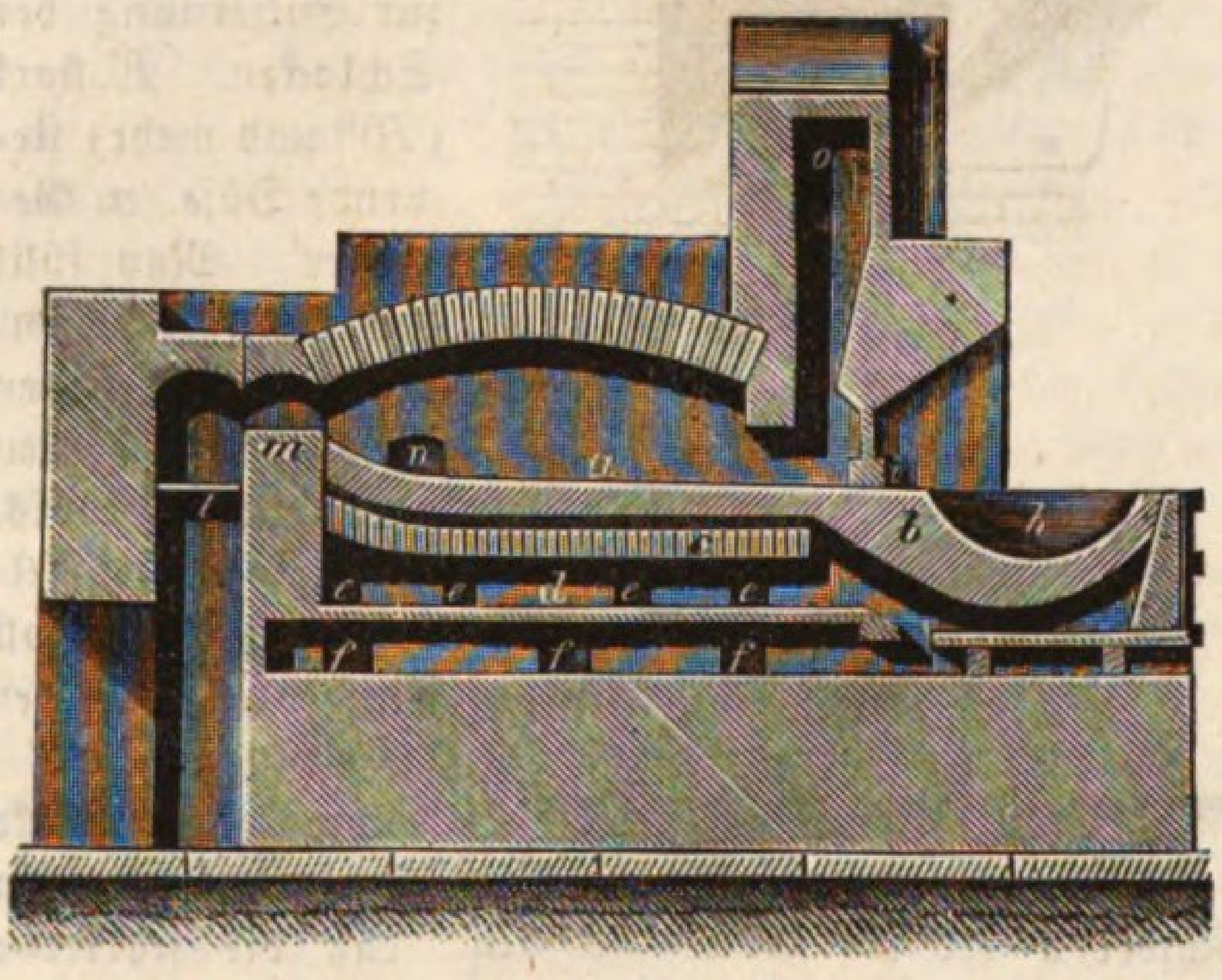
Fig. 1069.



zu junges Kupfer, wo dann das Gaaren noch fortgesetzt wird; ein dünner, äußerlich gänsehautähnlicher rauher, innen schön kupferrother Span mit krauser Spitze (Bart) deutet die Gaare an, während ein übergaares Kupfer einen äußerlich rauhen, innen weißen dickeren Span giebt. Durch Zusatz frischen Schwarzkupfers läßt sich die Uebergaare zurückführen. Nach eingetretener Gaare räumt man die Kohlen ab, läßt das Kupfer unter einer Kohlenkleindecke bis zu einem gewissen Grade abkühlen, gießt vorsichtig Wasser darauf, hebt die oberste Scheibe ab, wirft sie aufrecht in kaltes fließendes Wasser und entleert auf diese Weise den Heerd (Scheibenreißen, Spleißen). Seltener gießt man das Kupfer in Formen, als daß man Scheiben (Rosetten, Rosettenkupfer) macht.

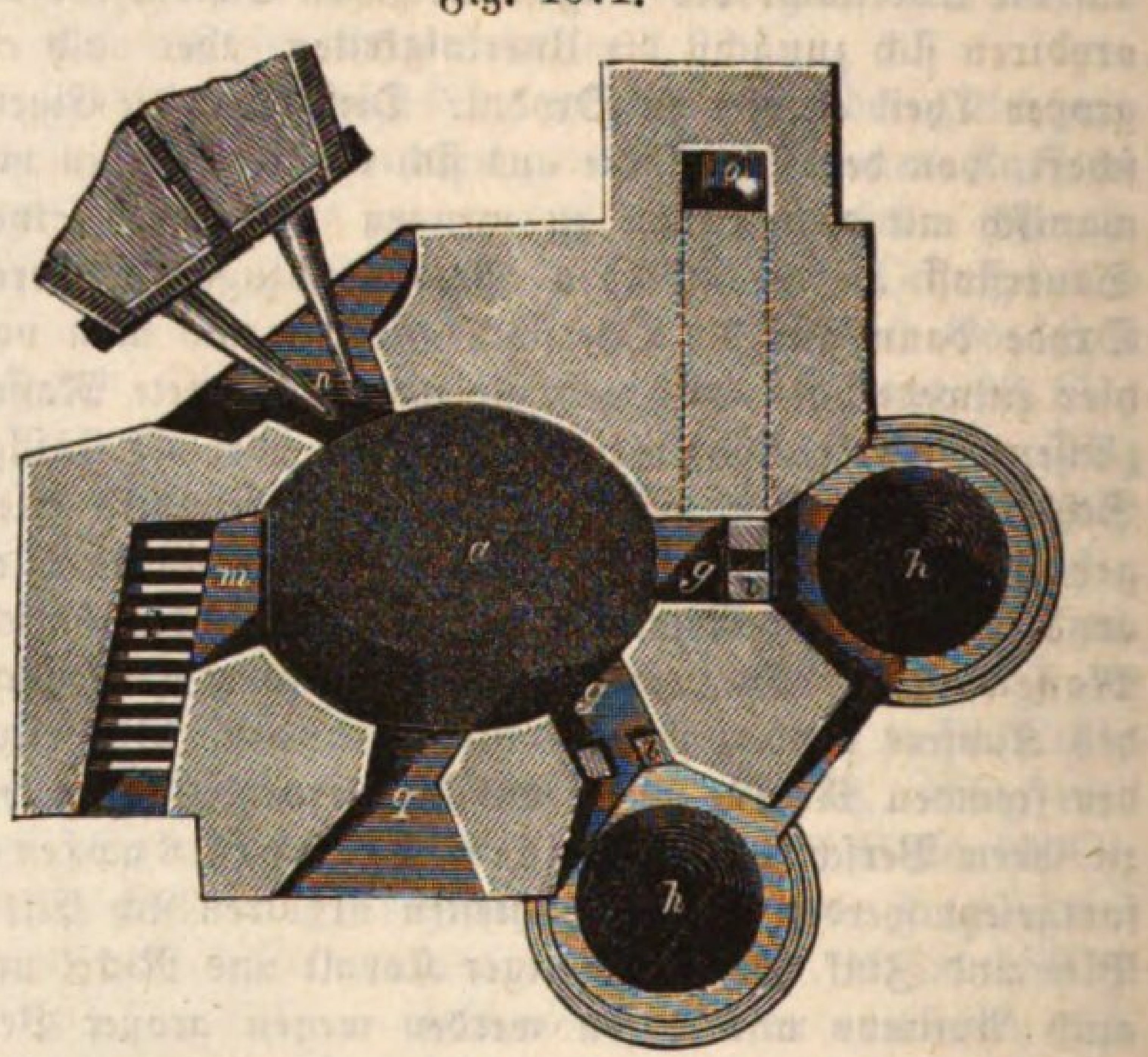
b) Gaarmachen im Spleißofen (Fig. 1070 u. 1071). *a* Heerd, 8 und $6\frac{1}{2}$ Fuß breit und 10 Zoll tief, aus schwerem Gestübbe (Thon und Kohlenstaub) *b* auf dem Steinheerd *c* geschlagen, welcher sich

Fig. 1070.



über einem Schlackenheerd *d* mit Abzügen *e* und *f* befindet. *g* Stichlöcher, mit Barnsteinen *i* geschlossen, welche weggestoßen werden, wenn das Kupfer in die 3 bis 4 Fuß weiten und 16 Zoll tiefen Spleißheerde *h* abgelassen werden soll. *l* Rost. *m* Feuerbrücke. *n* Gebläse. *o* Esse. *q* Schlackenloch oder Arbeitsöffnung. Von neuerer Construction sind die Unterharzer Spleißöfen, ganz eingerichtet wie Granuliröfen (s. Silber), nur statt des Granulirfasses mit drei communicirenden Spleißheerden versehen. Der Ofenheerd ist 8 Fuß 6 Zoll breit und 9 Fuß 8 Zoll lang, der Rost 8 Fuß lang und 2 Fuß 5 Zoll breit. Man setzt am Unterharz durch die Eintrageöffnung *q* auf einem Spaten 50 bis 70 Ctnr. Schwarzkupfer so auf den Heerd, daß Zwischenräume zum Durchstreichen der Flamme bleiben, bringt nach vermauerter Eintrageöffnung das Kupfer während 3- bis 6-stündigen starken Feuers am besten mit unter den Rost geleitetem Wind in Rothgluth, läßt dann das Gebläse an und bringt bei verstärkter Hitze Alles während 8 bis 12 Stunden in Fluß. Man zieht dann mittelst eines angespießten Holzknüppels die sich immer wieder bildende Schlacke durch das Schlackenloch so lange ab, bis sie sich wesentlich vermindert und roth wird, worauf man die Schmelzmasse nach Ausweis durch die Form mittelst eines Gaareisens genommener Gaarspäne zur Gaare bringt. Ist diese eingetreten, so sticht man das Kupfer in die Stich-

Fig. 1071.



heerde ab und reißt es, wie aus dem kleinen Heerde, in Scheiben.

Als Producte vom Gaarmachen erfolgen:

a) Gaarkupfer, rohgaares Kupfer, Rosettenkupfer, ein noch geringe Mengen anderer Metalle und mehr oder weniger Kupferoxydul enthaltendes Kupfer; ist entweder Handelsproduct oder wird hammergaar gemacht. Dasselbe kann Pb, Fe, Ni, Co, Zn, Ag, Bi, Sb, As, S, Alkalimetalle ꝛc. enthalten.

	Drontheim.	Schweden.	Dillenburg. Oberste	unterste Scheibe.	Riechelsdorf. Oberste	unterste Scheibe.	Süd-Australien.
Kupfer	99,5	99,17	99,94	95,95	83,00	87,75	99,48
Blei	0,5	0,47	—	—	—	—	0,36
Eisen	—	0,05	Spuren	0,30	0,80	0,30	—
Nickel	—	—	—	NiO 0,68	12,10	7,85	—
Wismuth	—	—	—	—	+	—	0,048
Mangan	—	0,05	—	—	—	—	—
Schwefel	—	0,11	—	0,14	—	—	—
Silicium	—	—	—	1,33	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	3,10	2,58	—

b) Gaarschlacken, Gaarkrätz. Dieselben enthalten FeO, Cu_2O, PbO, NiO, CoO, SiO_3, Al_2O_3 ꝛc. in veränderlichen Verhältnissen, zuweilen von der Zusammensetzung $m(3RO . SiO_3) + Al_2O_3 . SiO_3$; die

Schlacken vom Verblasen unreiner Schwarzkupfer enthalten hauptsächlich FeO, PbO, Cu_2O, CoO, MnO ($3\,NiO\,.\,AsO_5$), SbO_5, CaO, Al_2O_3, SiO_3, SO_3 ꝛc., ferner eingemengte Metalltheile (Cu, Pb, Ni, Fe, As und Sb enthaltend). Vom Anfange der Arbeit sind sie vorzugsweise reich an PbO und $3\,NiO\,.\,AsO_5$. Die Gaarschlacken enthalten zuweilen Kupferkrystalle, Kupferoxydul, arsenige Säure ꝛc. eingeschlossen.

	Müsen. v. Anfang.	Mansfeld. v. Ende.	Oberharzer Krätzkupferschlacke.
Kieselsäure	58,0	13,8	19,84
Kupferoxydul	3,0	72,0	24,62
Bleioxyd	5,8	—	45,14
Eisenoxydul	19,6	13,8	3,26
Zinkoxyd	0,4	—	—
Nickeloxydul	3,0	—	—
Erden	7,7	3,1	9,31

Die Gaar- und Verblasenschlacken werden seltener bei den Steinschmelzungen zugeschlagen, als für sich auf mindere Schwarzkupfersorten verschmolzen, diese verblasen und auf Krätzkupfer gaar gemacht. In den davon fallenden Schlacken sammelt sich ein in den Erzen zuweilen gar nicht nachzuweisender Nickelgehalt in solcher Menge an, daß man beim Verschmelzen ein nickelreiches Kupfer erhält, welches auf beide Metalle benutzt werden kann (Mansfeld). Oder man schmilzt die Schlacken mit Arsenkies und Schwerspath auf Kupferstein und Nickelspeise (Oberharz, Freiberg). Die Gaarkupfer (Krätzkupfer) von den Gaar- und Verblasenschlacken enthalten häufig Kupferglimmer und solche Kupfer nennt man dann glimmerige oder Glimmerkupfer.

	Riechelsdorf.	Riechelsdorf. Oberste	unterste Scheibe.	
Kupfer	76,8	83,25	96,98	—
Nickel	13,6	12,82	2,99	0,57
Eisen	4,0	3,40	0,20	—
Blei	—	—	—	1,11
Antimon	—	—	—	0,80
Schwefel	5,1	1,19	0,10	—
Kupferglimmer	—	—	—	2,79

Oberharzer Kupferglimmer $18\,(CuO\,.\,NiO)\,SbO_3$ enthält:

Kupferoxyd	43,38 bis	67,65
Nickeloxydul	16,10 „	39,50
Antimonige Säure	17,99 „	26,57

6) Hammergaarmachen des Rosettenkupfers. Wie bereits (S. 986) bemerkt, macht der im Gaarkupfer stets vorhandene Gehalt an Kupferoxydul, welcher mehrere Procent betragen kann, das Kupfer so spröde, daß es sich unter Hammer und Walzen nicht verarbeiten läßt, was aber nach Entfernung des Kupferoxyduls durch ein reducirendes Schmelzen (Hammergaarmachen) der Fall ist. Der hierzu dienende Heerd ist ganz von der Einrichtung des kleinen Gaarheerdes, nur zuweilen etwas größer je nach der Größe des Einsatzes (4 bis 20 Ctnr.). Die Arbeit unterscheidet sich vom gewöhnlichen Gaarmachen hauptsächlich dadurch, daß bei flacher liegender Düse (6 bis 10° Stechen) der Wind in die Kohlen bläst, ohne das weiter von der Düse entfernte Kupfer zu treffen, welches dann in einer für die Reduction des Kupferoxyduls günstigen Atmosphäre von Kohlenoxyd durch die Kohlen in den Heerd schmilzt, in welchem dasselbe von dem Windstrom nicht weiter getroffen wird. Noch im Kupfer vorhandene fremde Bestandtheile werden durch diesen Proceß wenig oder gar nicht entfernt. Läßt man das hammergaare, geschmeidig gewordene Kupfer zu lange mit den Kohlen in Berührung, so wird dasselbe wieder brüchig, was Einige einer Aufnahme von Kohlenstoff zuschreiben wollen, die aber auf analytisch-chemischem Wege nicht nachgewiesen ist. Wahrscheinlicher ist die Ansicht, daß auch das völlig hammergaare Kupfer etwas Kupferoxydul behalten muß, welches die schädliche Einwirkung der in geringer Menge vorhandenen fremden Metalle ausgleicht. Bleibt das hammergaargewordene Kupfer zu lange mit den Kohlen in Berührung, so wird alles Kupferoxydul reducirt, und jene Unreinigkeiten üben ihren schädlichen Einfluß unbehindert aufs Kupfer aus. Um nun den Zeitpunkt zu erkennen, wo das Kupfer gerade hammergaar geworden ist, nimmt man gleich nach dem Einschmelzen rasch hinter einander mittelst eines Gaareisens durch die Form hindurch Proben, schlägt dieselben noch heiß vom Gaareisen ab und sieht zu, ob sie sich in der Hitze und Kälte mehrmals zusammenschlagen lassen, ohne in den Knicken Risse zu erhalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, räumt man die Kohlen ab, läßt das Kupfer unter einer Kohlenkleindecke bis zu einem gewissen Grade abkühlen und gießt es dann in Formen. Zu heiß ausgegossen steigt dasselbe in den Formen (S. 1014). Man benimmt ihm diese Eigenschaft wohl dadurch, daß man das Kupfer mit einem Holzstab umrührt (Polen), wo dann die aus letzterem entwickelten Gase die das Steigen veranlassende schweflige Säure austreiben. Auch durch Reduction des im Kupfer enthaltenen Kupferoxyduls durch mechanisch beigemengte Kohle soll in Folge einer Kohlenoxydgasentwicklung ein Steigen eintreten.

Analysen von hammergaarem Kupfer:

	Norweg. Blockk.	Riechelsdorf.	Dillenburg. Oberste	mittlere	unterste Scheibe.
Kupfer	99,61	99,31	99,944	99,799	99,916
Blei	Spr.	0,21	—	0,038	0,069
Eisen	0,02	0,02	Spr.	0,107	0,015
Nickel	—	0,28	—	—	—
Zinn	0,27	—	—	—	—
Alkalimetalle	—	0,08	—	—	—

Eine größere Anzahl von Kupferanalysen von Abel und Field ist in Erdmann's Journ. 88, 358 mitgetheilt, desgl. in Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, S. 386; 1864, S. 322; 1867, S. 52.

Beispiele für den deutschen Kupferhüttenproceß. (Das Nähere in Kerl's Metallurgie.) Die einfachsten Hüttenprocesse findet man unter anderen in Norwegen, Schweden, Agordo, Riechelsdorf, bestehend in einem Rösten von Kiesen ꝛc., Verschmelzen des Röstguts im Sumpf- oder Brillenofen auf Rohstein, Rösten und Verschmelzen desselben auf Schwarzkupfer und Gaarmachen desselben im kleinen Heerd. Nur selten verschmilzt man im Flammofen geröstete Erze direct auf Schwarzkupfer und macht dieses gaar (Linz am Rhein). Treten in den Erzen Antimon und Arsen auf, so erfordern diese wiederholte Steinconcentrationen, wie bei der Oberharzer Kupferkiesarbeit, welche nachstehende Operationen umfaßt: Erzröstung, Rohschmelzen, Roh-, Mittel- und Spursteindurchstechen, Schwarzkupferschmelzen und Gaarmachen; die Dillenburger reineren Erze erfordern nur eine Steinconcentration. Weit umfangreicher werden die Processe, wenn in den Erzen ein mit Nutzen gewinnbarer Gold- und Silbergehalt, und am complicirtesten, wenn gleichzeitig ein größerer Antimon- und Arsengehalt (Fahlerz) vorhanden ist (Ungarn, Müsen). Es werden dann entweder die Erze gleich entsilbert (Müsen) oder die Kupfersteine (Ungarn, Freiberg) oder erst die Schwarzkupfer (Unterharz, Oberharzer Krätzkupfer). In solchem Falle werden die Steinconcentrationen wohl in Flammöfen ausgeführt (Freiberg, Mansfeld). Die Mansfelder Hüttenprocesse umfassen ein Brennen der Kupferschiefer in Haufen und Oefen, Verschmelzen der Schiefer in eisenhohofenähnlichen Brillenöfen auf Rohstein, Rösten desselben im Gerstenhöfer'schen Ofen, Concentriren des gerösteten Steins im Flammofen, Entsilberung des im Flammofen gerösteten Concentrationssteins nach Ziervogel's Methode, Verschmelzen der Rückstände im Schachtofen auf Schwarzkupfer, Gaarmachen desselben im kleinen Heerd und Raffiniren im Flammofen. — Die ungarischen gold-, silber-, kupfer- und bleihaltigen Erze werden durch Blei entsilbert, schließlich Kupferstein erzeugt, dieser schwarz und das Schwarzkupfer gaar gemacht. — In Müsen werden Fahlerze mit Kupferkies durch Verschmelzen mit Bleierzen, sowie auch die davon erfolgenden Leche mittelst Bleies entsilbert, die Steine im Schachtofen concentrirt, auf Schwarzkupfer durchgestochen und dieses gaar gemacht. — Der Oberharzer Krätzkupferarbeit unterwirft man die bei der Bleiarbeit gefallenen silberhaltigen Kupferbleisteine, concentrirt dieselben mehrmals, sticht sie auf Schwarzkupfer durch, reinigt dasselbe durch Verblasen im Spleißofen, granulirt und behandelt die Granalien mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Kupfervitriol und silberhaltige Rückstände resultiren, die man mittelst Bleies entsilbert. — Am Unterharz werden die arsen- und antimonhaltigen schwefelkiesreichen Kupfererze in Kilns behuf Gewinnung von Schwefelsäure geröstet, in niedrigen Schachtöfen auf Kupferstein (welcher geröstet auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses im kleinen Heerd gaar gemacht wird) und gold- und silberhaltige Kupferspeise (Königskupfer) verschmolzen. Letztere wird im Spleißofen verblasen, granulirt und mittelst Schwefelsäure entsilbert. Derselben Entsilberungsmethode unterwirft man das Schwarzkupfer, welches aus den silber- und goldhaltigen Kupferbleisteinen der Bleiarbeit (Bd. I. S. 956) erfolgt. — In Freiberg werden die silberhaltigen Kupferbleisteine aus der Bleiarbeit (Bd. I. S. 960) im Schachtofen gespurt, im Flammofen concentrirt, im Gerstenhöfer'schen Ofen geröstet und das Röstgut mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei unter Bildung von Kupfervitriol das Silber im Rückstande bleibt und durch Blei ausgezogen wird. — Zu Chessy bei Lyon wurden früher oxydische Erze (Malachit, Lasur) bei einer basischen Schlacke direct auf Schwarzkupfer verschmolzen, während man in Sibirien solche Erze zur Vermeidung der Kupferverluste mit geschwefelten zusammen auf Stein verarbeitet.

B. **Englischer oder Flammofenproceß.** Die hauptsächlichsten Abweichungen des englischen Processes vom deutschen sind oben (S. 986) bereits angeführt. In seiner einfachsten Form erfordert der englische Proceß ein Rösten der geschwefelten Erze, Verschmelzen derselben mit solvirenden Zuschlägen auf Rohstein (Bronzestein, Regulusmetall), Rösten des Rohsteins, Verschmelzen des Rostes auf Schwarzkupfer und Raffiniren desselben. Der Proceß gewinnt an Umfang ꝛc., wenn man bei unreineren Erzen die Steinconcentrationen wiederholen muß oder wenn, wie dies häufig der Fall, bei dem Rohsteinschmelzen oxydische Erze oder kupferoxydulreiche Schlacken (Gaarschlacken) zugeschlagen werden. Je größer der Zusatz an oxydischen Substanzen, um so mehr entfernt ihr Sauerstoffgehalt den Schwefel und um so reicher werden die Steine. Man kann um so mehr davon zuschlagen, je reiner die Erze, während bei unreineren Erzen aus (S. 985) angegebenen Gründen ärmere Steine, die zur weiteren Concentration kommen, erzeugt werden müssen. Unter diesen Verhältnissen können unter anderen folgende Arten von Steinen aus dem Rohstein erhalten werden: Blauer Stein oder Blaumetall, ein kupferärmerer Stein, wenn die Erze unrein waren und deshalb wenig oder gar keine oxydischen Zuschläge gegeben werden dürfen; weißer Stein oder Weißmetall mit 65 bis 70 Proc. Kupfer und 21 bis 22 Proc. Schwefel, reicher an Kupfer als der vorige und bei reinerem Erze unter Zuschlag oxydischer Substanzen beim Rohsteinschmelzen gefallen; Pimple- oder Blasenstein, noch reicher an Kupfer und in seinen Blasenräumen metallisches Kupfer ausgeschieden enthaltend, läßt sich bei bedeutenden Zuschlägen von oxydischen Substanzen zum Rohstein darstellen, wenn letzterer sehr rein ist und man deshalb rasch auf Schwarzkupfer hinarbeiten darf. Zuweilen verschmilzt man Schlacken für sich mit kiesigen Erzen und erlangt dann bei minderem Zuschlag von ersteren sogenannten rothen, bei größerem weißen Extrastein. Dabei fällt zuweilen, namentlich wenn die Erze Zinn enthalten, Schwarzkupfer (Kupferböden, Bottoms). Da letzteres einen größeren Theil der Unreinigkeiten aufnimmt, so wird der daneben fallende Stein um so reiner, und man wirkt durch den Zuschlag der Schlacken wohl absichtlich auf den Fall von Schwarzkupfer hin.

Die ausführliche Beschreibung des englischen Flamm-

ofenprocesses ist von **Le Play** gegeben und soll dieselbe im Nachfolgenden zum Anhalten genommen werden. Der Proceß kann nachstehende Operationen umfassen:

1) **Rösten der Kupfererze.** Die Erze kommen seltener in Schliechform, als in Stücken zur Röstung. Die hierzu benutzten älteren Flammöfen sind auf allen englischen Hütten ähnlich construirt, und Fig. 1072 und 1073 bieten eine Vorderansicht und den Durchschnitt eines solchen Flammofens dar, während Fig. 1074 einen Grundriß desselben liefert. Der Heerd ist durch die Buchstaben *AA* (Fig. 1073) bezeichnet und von einer elliptischen Form, aber die Wände weichen nahe bei den Oeffnungen von der elliptisch-sechseckigen

Fig. 1072.

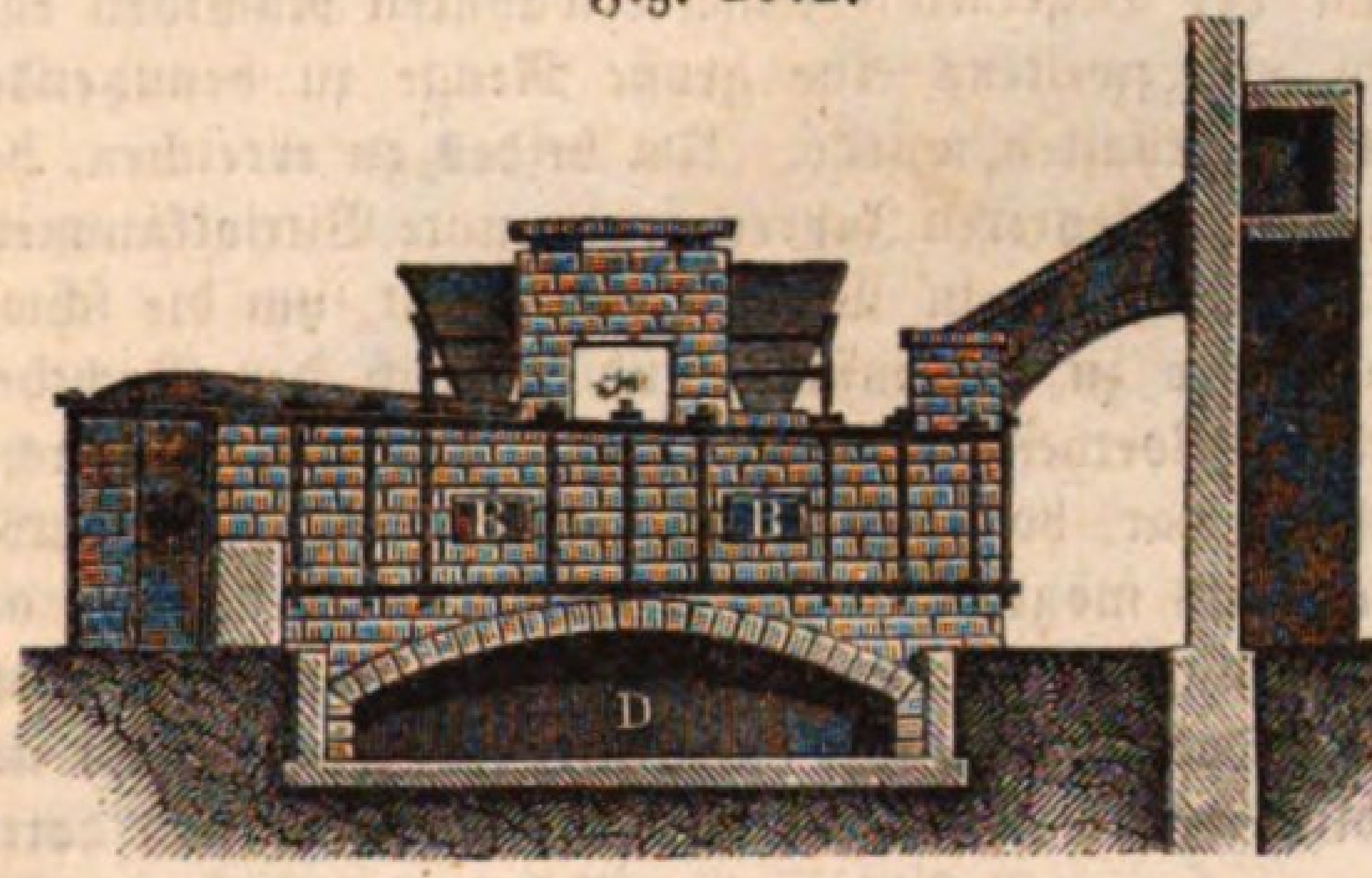
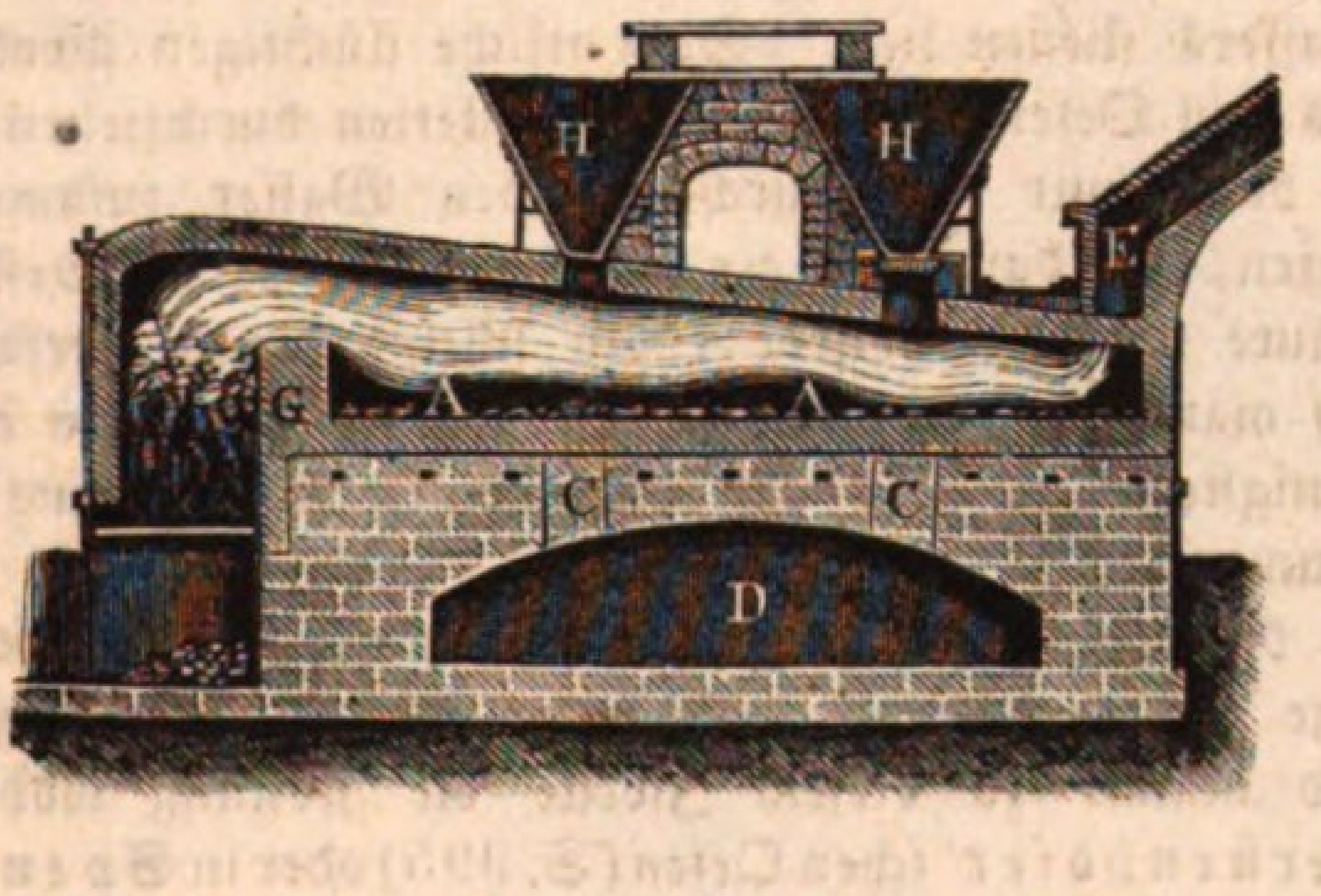


Fig. 1073.

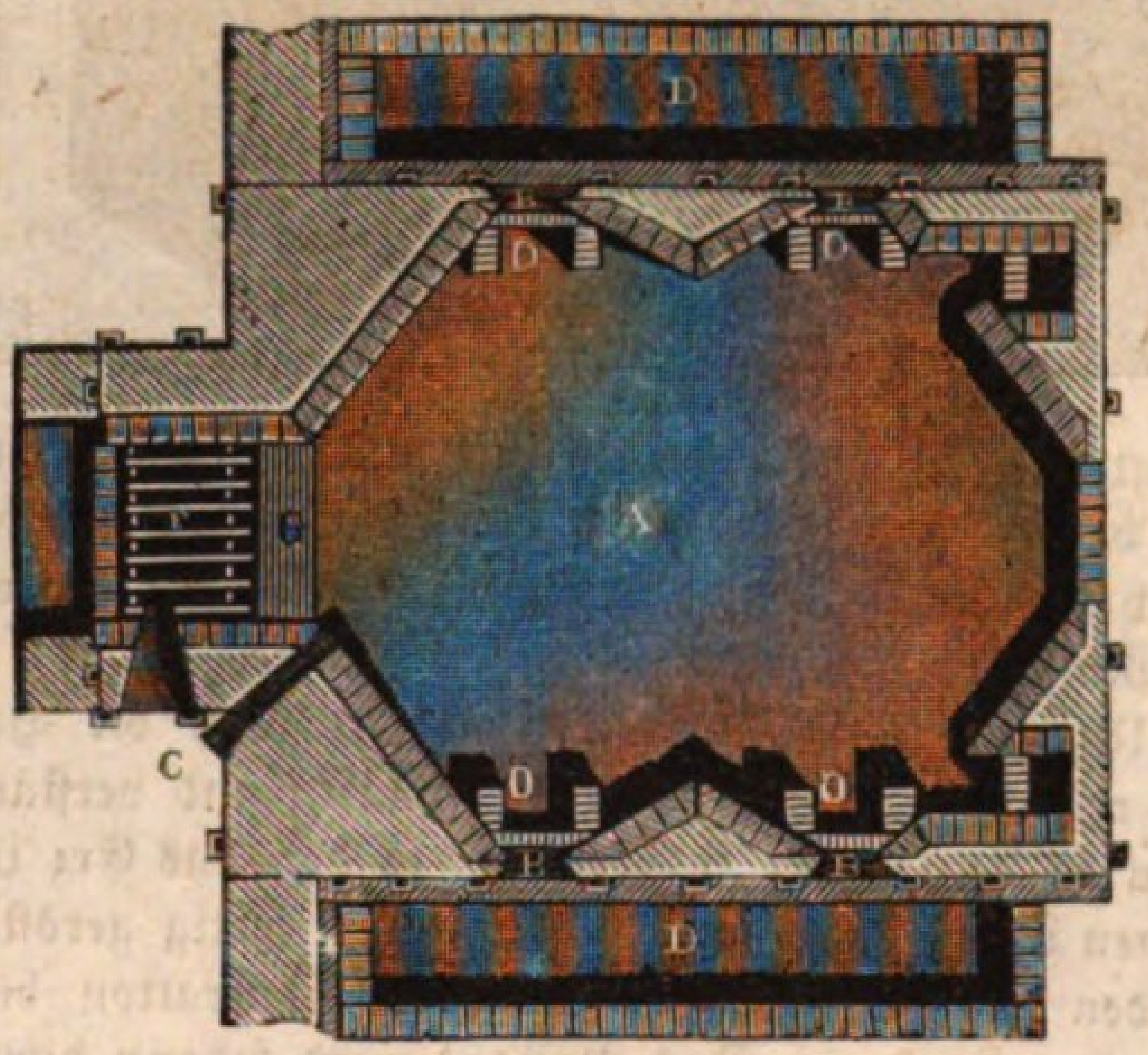


Form ab, weil dadurch die Entladung des Ofens erleichtert wird. Derselbe ist aus Brandsteinen construirt, welche in ein Lager von feuerfestem Thon eingelegt sind. Seine Länge beträgt etwa 21 Fuß und die Breite entspricht 12 Fuß. Unter diesem Heerde befindet sich ein Gewölbe *D*, welches dazu dient, das geröstete Material aufzunehmen, damit es von Seiten der Arbeiter durch die Oeffnungen *OO* hinter den Arbeitsthüren *BB* (Fig. 1074) herausgezogen werden kann. Der gewölbte Bogen des Ofens, von der Sohle an mitten etwa 2 Fuß 3 Zoll, hinten 1 Fuß 9 Zoll hoch, verengert sich plötzlich in der Nähe der Füchse *E* (Fig. 1073), durch welche die aus den Verbrennungsproducten entweichenden Gase in die 2 Fuß 6 Zoll weite Esse geleitet werden. *F* (Fig. 1074) ist der Feuerrost, 5 Fuß lang, $2\frac{3}{4}$ Fuß breit und 3 Fuß 3 Zoll unter dem Gewölbe, *G* die Feuerbrücke, während *C* in der Nähe des Feuers angebrachte Oeffnungen bezeichnet, mit deren Hülfe der Luftzutritt regulirt werden kann.

In anderen Formen des Ofens ist noch ein Canal durch die Feuerbrücke *G* angebracht, welcher durch Züge die erhitzte Luft auf den Heerd entläßt.

HH (Fig. 1073) sind zwei große, am unteren Ende mit Schiebethüren versehene Trichter von Eisen-

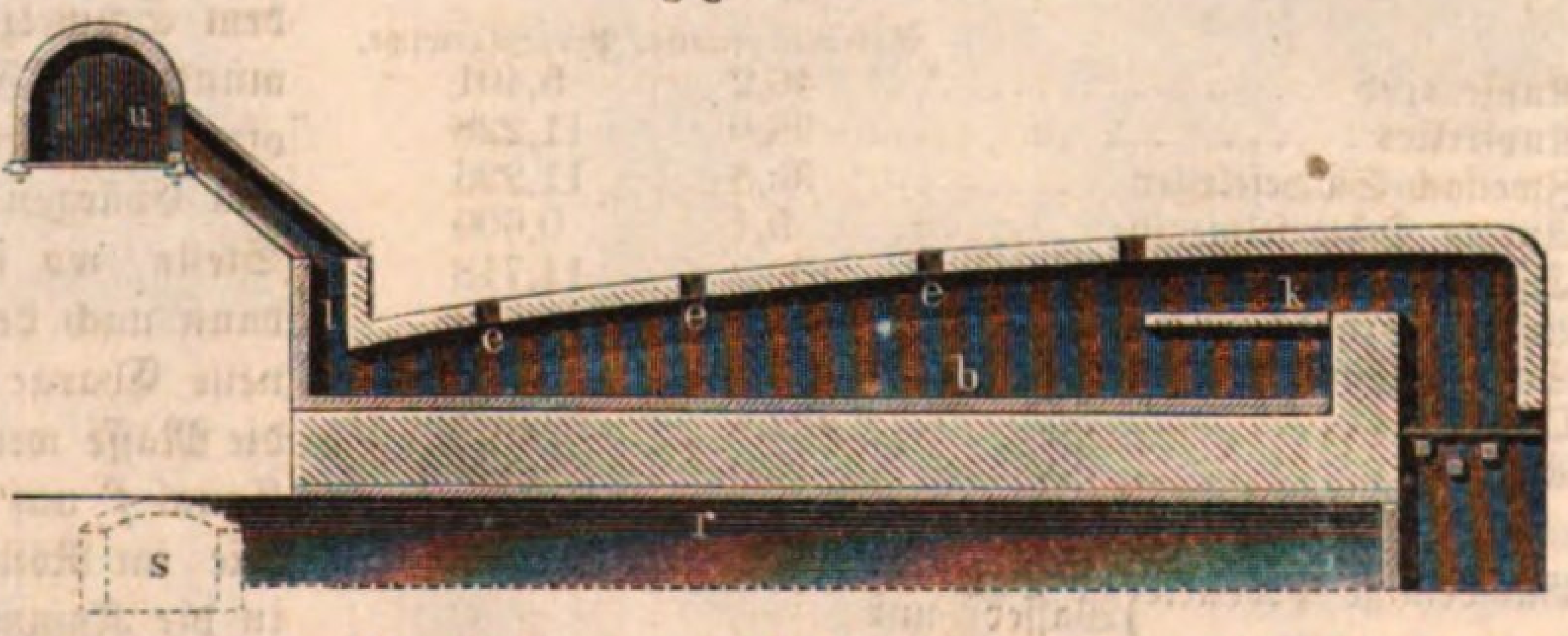
Fig. 1074.



blech, in welche das geröstete Erz hineingestürzt wird, so daß, wenn es erforderlich ist, dasselbe durch Zurückziehen der Schieber auf die Sohle des Ofens gelassen werden kann. Aeußerlich ist der Ofen mit eisernen Stangen versehen, um ihm die gehörige Festigkeit zu geben, und das benutzte Feuermaterial ist, wie erwähnt, Steinkohle oder Steinkohle und Anthracit.

Während diese Oefen 3 bis 4 Tonnen (60 bis 80 Ctnr.) Röstgut fassen, so hat man in neuerer Zeit noch größere (Fig. 1075 und 1076) für 7 Tonnen Ladung in Anwendung gebracht. *a* Rost. *b* Heerd, 30 Fuß lang und 12 Fuß 3 Zoll breit, am Fuchs 1 Fuß, an der Feuerbrücke 4 Fuß unter dem Gewölbe. Der Rost liegt 5 Fuß unter dem Gewölbe und 3 Fuß 3 Zoll unter der Feuerbrücke. *c* Oeffnungen zum Ablassen des Röstgutes in das Gewölbe *r*, aus welchem die entwickelte schweflige Säure durch den Canal *s* abzieht. *e* Chargiröffnungen mit Fallthüren darüber, *k* bogen-

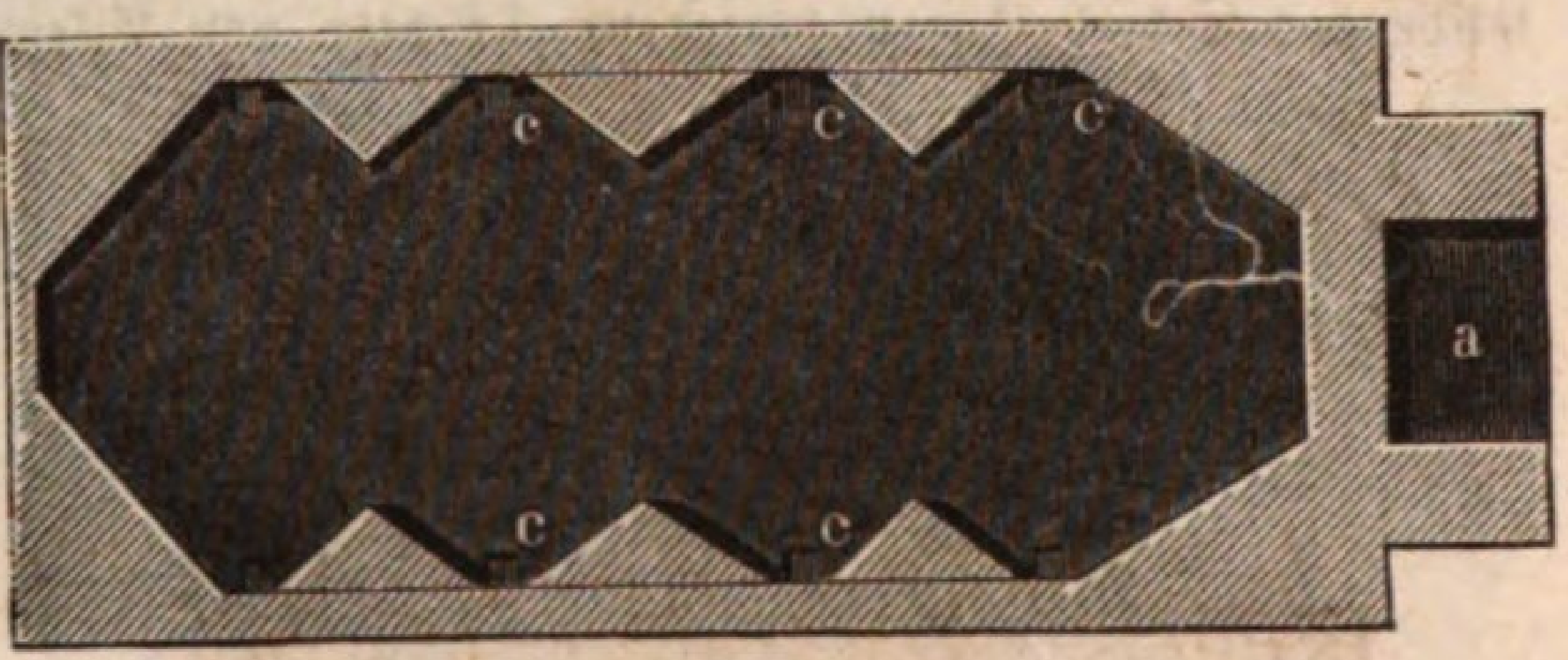
Fig. 1075.



förmig gemauerte Zunge, zum Schutze des Erzes gegen die zu hohe Temperatur hinter der Feuerbrücke. *l* Fuchs, 1 Fuß weit. *u* zur Esse führender Canal, 4 Fuß weit und 3 Fuß 3 Zoll hoch. Ist das Brennmaterial

klein (Anthracit in Südwales), so verbrennt man dasselbe auf einem Klinkerrost, d. h. man läßt sich die Asche des Brennstoffs auf etwa 0,6 Meter Höhe ansammeln und verbrennt darauf das Brennmaterial, indem man durch die Canäle der porösen (nicht zu stark

Fig. 1076.



gesinterten) Aschenmasse die Luft zuführt. Diese erwärmt sich beim Durchgang durch die Canäle und macht dadurch die Verbrennung intensiver. Gleichzeitig werden die Roststäbe geschont.

Unter öfterem Umkrücken steigert man die Hitze in den ersten 6 bis 8 Stunden allmälig und verstärkt sie dann in den letzten 6 Stunden, so daß das Erz in den kleinen Oefen nach etwa 12 Stunden fertig geröstet ist. In den großen Röstöfen kann die Operation bis 24 Stunden dauern. Das Röstgut wird sodann durch die Oeffnungen O ins Gewölbe D herabgezogen und der Heerd von Neuem mit Erz besetzt.

Der Verlust an Masse ist sehr gering, da die während der Röstung assimilirte Menge Sauerstoff dem Verlust an Schwefel fast das Gleichgewicht hält. Als Beweis hierfür mögen die von Le Play ausgeführten Analysen dienen.

Rohes Erz.

	Gesammtgewicht.	Procentgewicht.
Kupferoxyd (isolirt oder vereinigt)	3,2	0,374
Kupferkies	194,2	22,710
Eisenkies (Zweifach-Schwefeleisen)	191,9	22,442
Verschiedene Schwefelmetalle	8,7	1,001
Eisenoxydul	5,2	0,608
Andere Oxyde	2,3	0,269
Quarz und Kieselerde	294,4	34,428
Erden	16,0	1,871
Wasser und Kohlensäure	4,2	0,491
Consumirter Sauerstoff	135,0	15,806
	855,1	100,000

Geröstetes Erz.

		Gesammtgewicht.	Procentgewicht.
Kupferoxyd		46,2	5,401
Kupferkies		96,0	11,228
Zweifach-Schwefeleisen		95,8	11,226
Andere Schwefelmetalle		5,1	0,600
Eisenoxyd		100,2	11,718
Andere Oxyde		5,2	0,608
Schwefelsäure in Verbindung		9,5	1,108
Quarz		294,4	34,408
Erden		16,0	1,874
Gasförmige Producte	schweflige Säure	182,5	21,338
	Wasser und Kohlensäure	4,2	0,491
		855,1	100,000

Auf die arsenikalischen Producte, welche fast immer größerer oder geringerer Menge vorhanden sind, ist hier keine Rücksicht genommen worden, aber die Stoffe, welche aus dem Röstofen entweichen, können als folgende angegeben werden (ähnlich wie bereits unter den Gichtgasen angeführt ist), nämlich Wasserdampf, schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure nebst Arsendämpfen, Kohlensäure und Fluorsilicium, Fluorwasserstoff u. s. w., welches letztere nach Dumas' Annahme dadurch erzeugt wird, daß gebildetes Fluorarsen sich in Berührung mit Wasserdampf in arsenige Säure und Fluorwasserstoff verwandelt. Alle diese Dämpfe gehen in die Atmosphäre und üben wegen ihrer bedeutenden Quantität einen höchst nachtheiligen Einfluß auf die Vegetation der in der Nähe liegenden Districte aus, so daß, wenn man diese giftigen Dämpfe condensirte, man einmal der Vegetation jenen erwähnten Nachtheil entziehen und zweitens eine große Menge zu benutzender Producte erhalten würde. Um beides zu erreichen, hat man in den letzteren Jahren sogenannte Vitriolkammern mit den Röstöfen in Verbindung gesetzt, um die schweflige Säure zu condensiren und dadurch den Nachtheil in einen Vortheil zu verwandeln. Die zuerst versuchte Methode war, hohe Essen zu errichten, um die Dämpfe so hoch als möglich in die Atmosphäre zu führen, damit sie, auf diese Weise vertheilt und durch das Ammoniak der Atmosphäre neutralisirt, großentheils unschädlich würden. Ein anderes Verfahren bestand darin, daß man lange Gallerien oder Tröge einrichtete, welche Wasser enthielten und mit durchlöcherten Steinplatten bedeckt waren, über die man fortwährend einen Strom Wassers fließen ließ. Sämmtliche flüchtigen Producte aus den Oefen mußten diese Gallerien durchziehen, wo sie dann mit dem durchlaufenden Wasser zusammentrafen, so daß nun ein großer Theil der schwefligen Säure absorbirt wurde; doch scheint dieses Verfahren auf mancherlei Hindernisse gestoßen zu sein, denn es ist wenigstens niemals zur allgemeinen Anwendung gekommen.

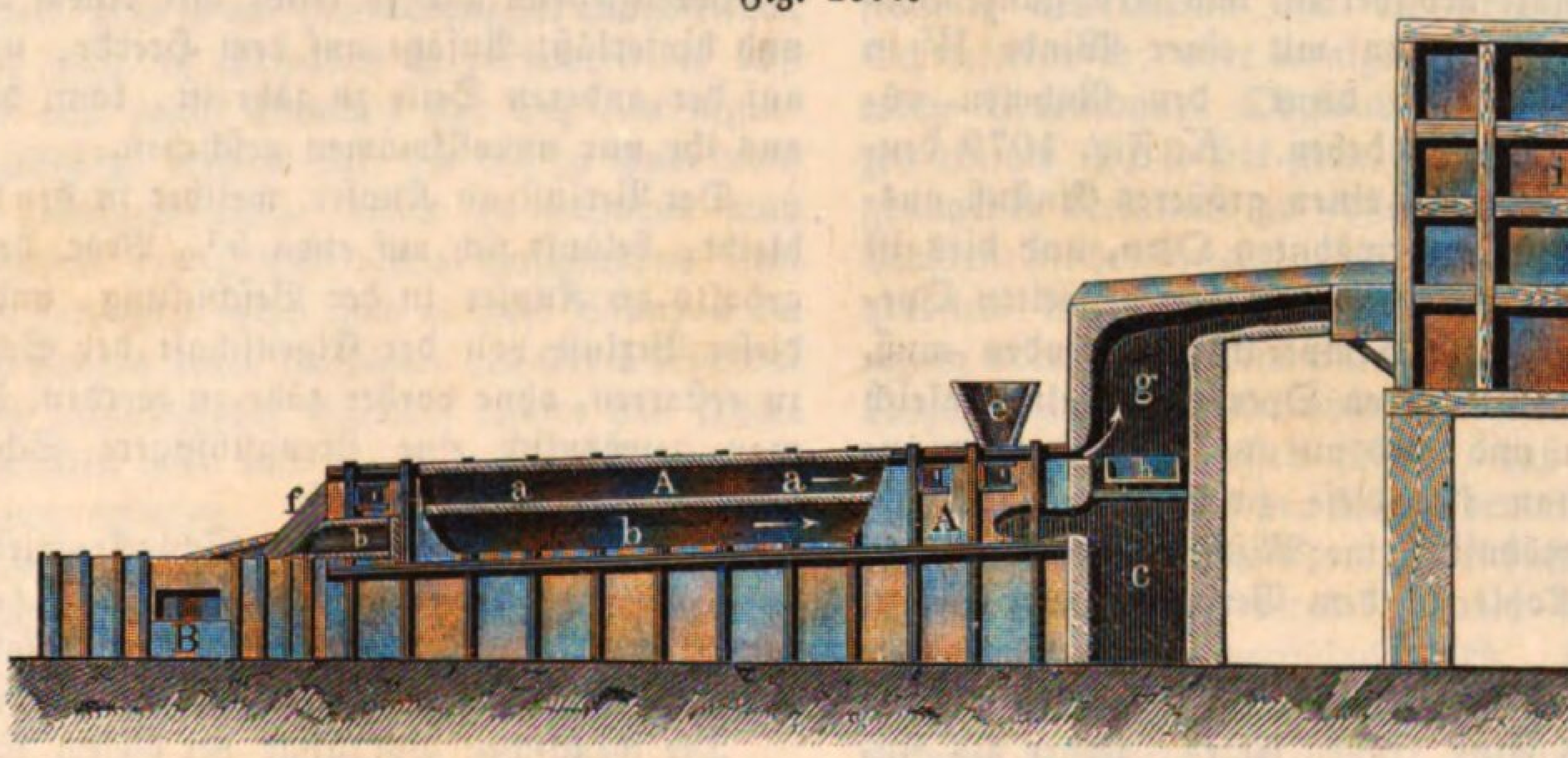
Neuerdings verwendet man, wie bemerkt, die schweflige Säure häufig zur Darstellung der Schwefelsäure und nimmt zu diesem Zwecke die Röstung wohl in Gerstenhöfer'schen Oefen (S. 995) oder in Spence's combinirtem Röst- und Schmelzofen vor, worin die Röstung durch die vom Schmelzheerd abgeleitete Flamme geschieht (Fig. 1077). A Röstofen mit 40 Fuß langem und 6 bis 9 Fuß breitem Heerd a. b Canal unter der Heerdsohle, durch welchen die Feuergase aus dem Schmelzofen B nach dem verticalen, in eine Esse mündenden Fuchs c ziehen und die Sohle a des Röstofens erwärmen. e Chargirtrichter zur Aufnahme von Chargen von 5 bis 8 Ctnr., welche man an der Stelle, wo sie hingefallen, zwei Stunden liegen läßt, dann nach dem Schmelzofen zu weiter vorrückt und eine neue Charge einläßt. Alle zwei Stunden rückt man die Masse weiter, bis sie zuletzt noch glühend durch den Canal f auf den Heerd des Schmelzofens B gelangt. Die im Röstofen A entwickelte schweflige Säure tritt in die Kammer g, mengt sich mit den aus dem Salpeterkasten h aufsteigenden salpetrigsauren Dämpfen und gelangt von hier in die Bleikammern i. Auf den Vivian'schen Werken zu Swansea concurriren zur Zeit die Gerstenhöfer'schen Oefen mit den Spence'schen.

Letztere gewähren den Vortheil, daß man die Erze in Stücken rösten kann. Nach 12 Stunden wird die erste Post ausgezogen, dann alle 2 Stunden eine folgende. In 24 Stunden röstet man 6 Tonnen Erz.

Massenweise sind im Laufe der Zeit verbesserte Röstmethoden vorgeschlagen, welche aber nur höchst selten Eingang in die Praxis gefunden haben.

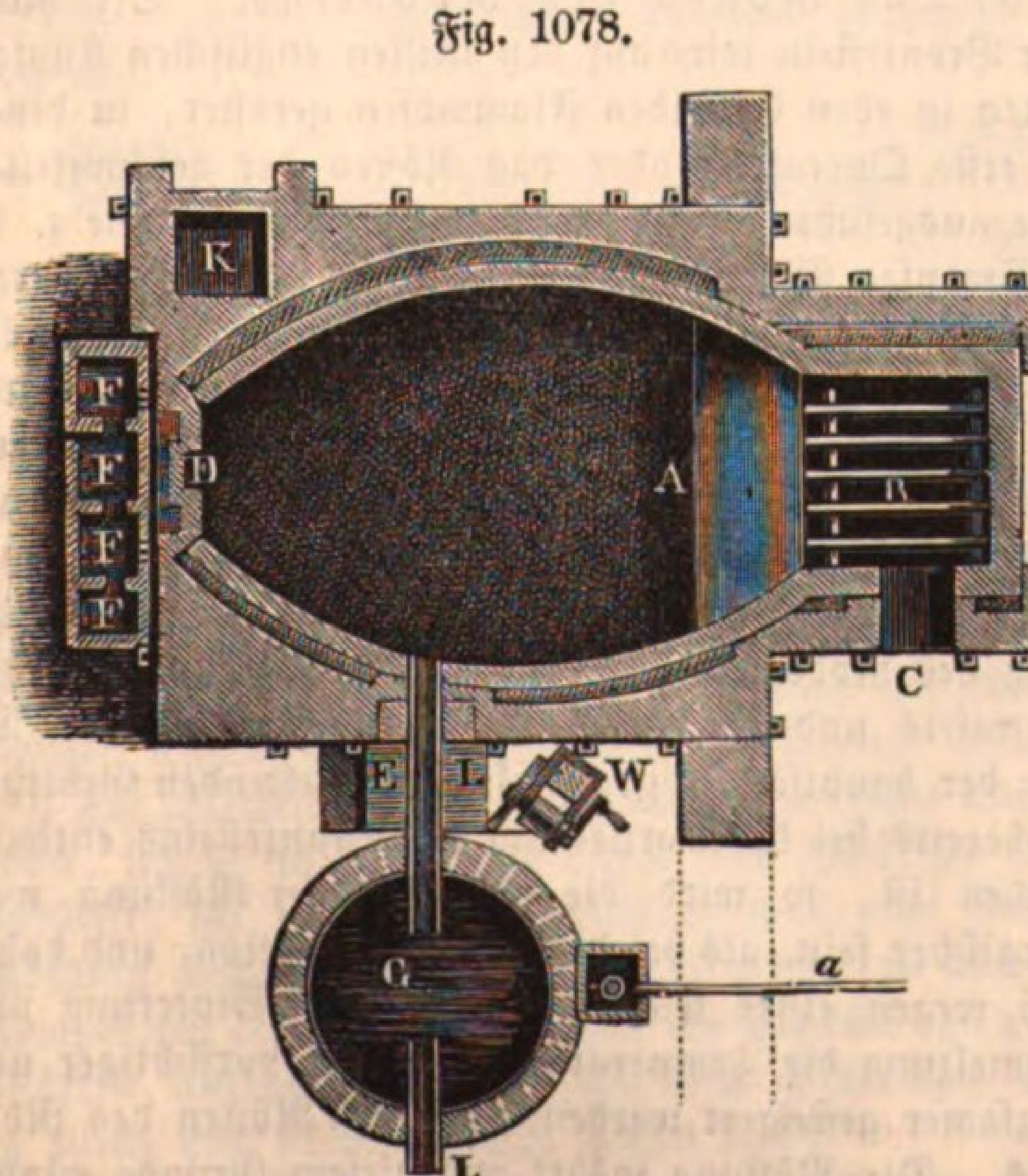
2) Das Erzschmelzen oder Darstellung des Rohsteins oder Bronzesteins aus gerösteten und ungerösteten Erzen. Bei der ersten Operation wird so viel Schwefel ausgetrieben, daß das Kupfer in Form eines Halb-Schwefelkupfers nebst einer entsprechenden Menge oxydirten Kupfers zurückbleibt. Bei diesem zweiten Processe gilt es, das Kupfer von den erdigen Gangarten und von einem Theil der in den gerösteten Erzen enthaltenen fremden Metalloxyde durch ein solvirendes und reducirendes Schmelzen abzuscheiden. Die hierzu angewendete Temperatur ist höher als bei dem vorhergehenden und die Füllung, mit welcher operirt wird, ist geringer. Bei Gegenwart von Kieselerde bildet sich eine Schlacke, indem die fremden Metalloxyde und Erden davon aufgelöst werden. Enthält das geröstete Erz nicht genug Kieselsäure, so werden, wie gewöhnlich, Zuschläge von kieselerdehaltigen Substanzen oder Schlacken zugesetzt.

Fig. 1077.



Die Flammöfen, welche zum Erzschmelzen dienen,

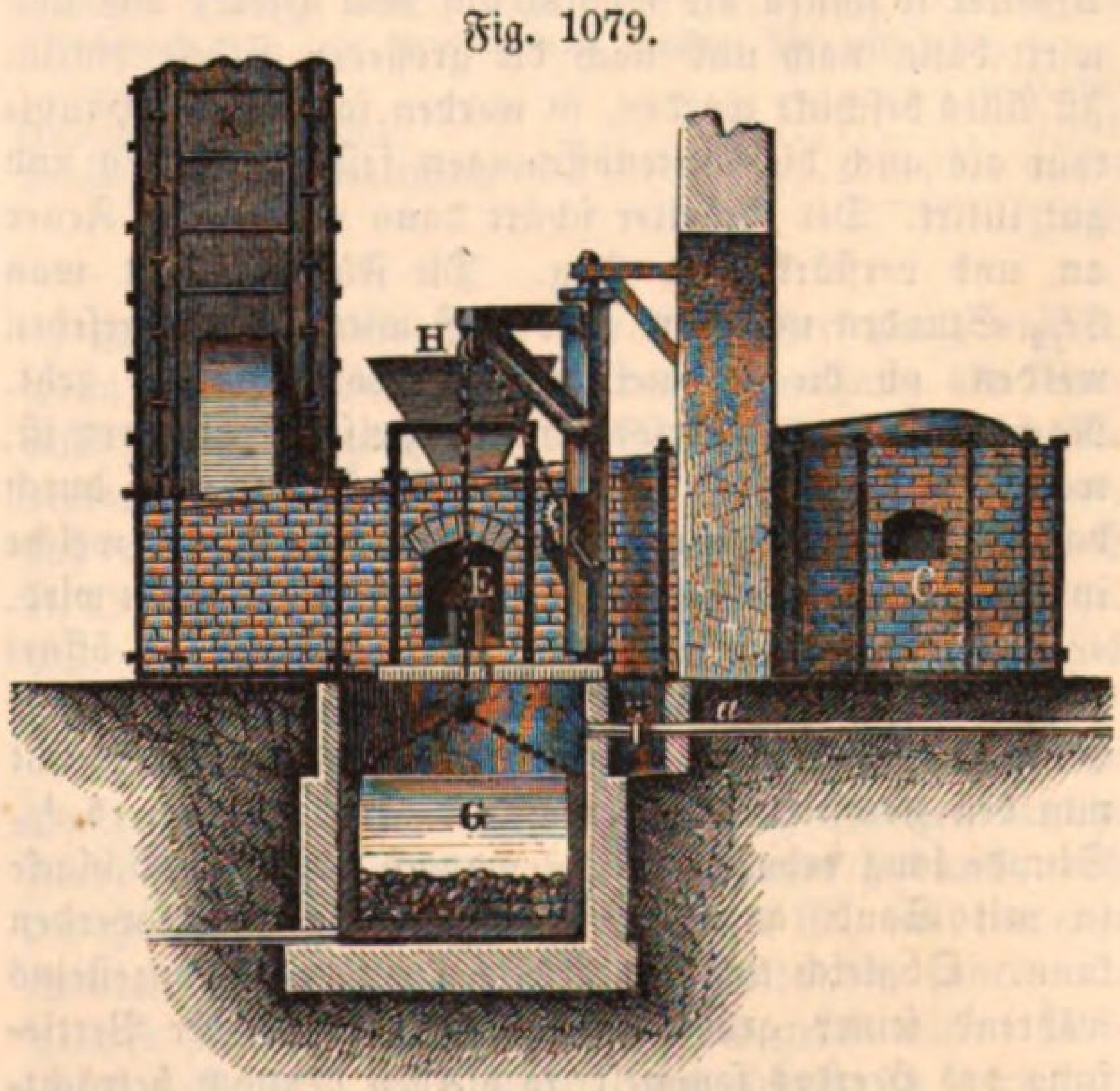
Fig. 1078.



sind kleiner als die Röstöfen, denn sie haben kaum $1/3$ der Größe derselben und unterscheiden sich ferner dadurch, daß sie weniger Thüröffnungen, sowie keinen ebenen, sondern einen muldenförmig vertieften Heerd haben.

Die Figuren 1078 und 1079 stellen einen solchen auf den Kupferhütten zu Swansea benutzten Ofen dar, und zwar die erstere einen horizontalen Grundriß nebst dem Heerde des Ofens, während die zweite eine Seitenansicht liefert. Der in Fig. 1078 durch *A* bezeichnete von Sand aufgebrannte Heerd von $13\,{}^1/_2$ Fuß Länge, 9 Fuß größter Breite, $5\,{}^1/_2$ Fuß Breite an der Feuer-

Fig. 1079.



brücke verengert sich gegen seine Mündung hin, so daß er eine Art von Mulde bildet. *R* Rost. *C* Feuerthür. *D* Arbeitsthür, welche dem Feuer gegenüber liegt. *E* Stichcanal, während der Schmelzung fest verschlossen. *FFF* sind Sandmulden, in welche die Schlacke fließt. *H* Füllungstrichter, in welchen das Material für die nächste Füllung während der Schmel-

zung der ersten hineingeschüttet wird. *G* Behälter, welcher durch eine Röhre *a* mit kaltem Wasser versehen wird, während eine andere Röhre am Boden des Behälters dasselbe ableitet. In diesen Behälter ist ein hölzerner oder eiserner Rahmen versenkt, dessen Boden aus starker Drahtgaze gebildet ist, und diese ganze Vorrichtung steht durch Ketten mit einer Winde *W* in Verbindung, welche dazu dient, den Rahmen nöthigenfalls in die Höhe zu heben. *K*, Fig. 1079 deutet die Esse an, welche hier einen größeren Einfluß ausübt, als bei dem zuvor erwähnten Ofen, und dies ist deshalb erforderlich, weil man bei dieser zweiten Operation eine bedeutendere Temperatur anwenden muß. Das Feuer nimmt bei beiden Operationen einen gleich großen Raum ein und wird auf sog. Klinkerrosten angelegt, indem man für diese zweite Operation als Brennmaterial gewöhnlich eine Mischung von Anthracit und bituminöser Kohle in dem Verhältniß von 68 zu 32 nimmt.

Die Füllung besteht aus 17 bis 18 Ctnr. gerösteten und aus 2 bis 3 Ctnr. rohen Erzes, ferner als Zuschlag aus 2 bis $2^1/_2$ Ctnr. Schlacke als Abfall von einer früheren Beschickung und endlich aus Flußspath, wovon man gewöhnlich etwa drei Viertheile des Gewichts der Schlacke anwendet. Nun setzt man noch etwa $3^1/_2$ Ctnr. einer kupferreichen Schlacke von den späteren Operationen hinzu, so daß das Ganze schließlich etwa 26 Ctnr. ausmacht. Um den Ofen zu speisen, schüttet man sämmtliches Erz und den feineren Antheil der Flußmittel in den Trichter *H*, während die gröberen Antheile der letzteren vor die Ofenthür gelegt werden. Sobald nun der erstere Theil, welcher etwa 22 Ctnr. beträgt, in den Ofen eingetragen ist, breitet ihn der Arbeiter so schnell als möglich auf dem Heerde aus und wirft dann nach und nach die größeren Stücke hinein. Ist Alles beschickt worden, so werden sowohl die Hauptthür als auch die Seitenöffnungen fest verschlossen und gut lutirt. Der Arbeiter schürt dann wieder das Feuer an und verstärkt den Zug. Die Füllung läßt man $3^1/_2$ Stunden ungestört, nur muß mitunter nachgesehen werden, ob die Schmelzung gut von Statten geht. Nachdem je nach Erforderniß inzwischen gefeuert ist, wächst die Quantität der flüssigen Masse und wird durch das Entweichen der schwefligen Säure unruhig, welche in Folge der Oxydation der Schwefelmetalle erzeugt wird.

Ist nun die ganze Beschickung geschmolzen, so öffnet der Arbeiter die Thür und die ganze Füllung wird mit Hülfe langer Harken umgerührt. Das Feuer erreicht nun den höchsten Temperaturgrad, auf welchem es $^1/_2$ Stunde lang erhalten wird, wonach dann die Schlacke in mit Sand angefüllte Mulden abgezogen werden kann. Obgleich nun der größte Theil des Bronzesteins während seiner größeren Flüssigkeit sich in der Vertiefung des Heerdes sammelt, so bleiben dennoch beträchtliche Antheile in den zähen Flußmitteln zurück, und um dieselben zu erhalten, werden die letzteren in Formen gesammelt. Sowie die Schlacke in den Sand abgezogen worden ist, bleibt sie noch flüssig und die Partikelchen Kupferstein, welche zurückgehalten sein können, fallen wegen ihrer größeren specifischen Schwere zu Boden. Ist dieses in der vollständigsten Weise geschehen, so läßt man die flüssige Masse erkalten und schlägt davon die steinhaltigen Partien ab.

Die Beschaffenheit der Schlacke hat übrigens auf den Schmelzgang einen wesentlichen Einfluß, denn bei zu großer Dünnflüssigkeit vermengt sie sich während des Schlackenziehens gar zu leicht mit einem Theile Stein und hinterläßt Ansätze auf dem Heerde, und wenn sie auf der anderen Seite zu zähe ist, kann die Trennung aus ihr nur unvollkommen geschehen.

Der Verlust an Kupfer, welcher in den Rohschlacken bleibt, beläuft sich auf etwa $5^1/_2$ Proc. des Gesammtgehalts an Kupfer in der Beschickung, und zwar rührt dieser Verlust von der Eigenschaft der Schlacke, rasch zu erstarren, ohne vorher zähe zu werden, her, weshalb man gewöhnlich eine strengflüssigere Schlacke vorzuziehen pflegt.

Nach dem Abziehen der Schlacke wird der Stein durch die Stichöffnung *E* in das Bassin *G* in dünnem Strahl abgelassen, wobei Granalien erfolgen, welche mittelst der Winde *W* emporgehoben werden.

Die chemischen Vorgänge bei diesem Schmelzen bestehen hauptsächlich darin, daß sich bei höherer Temperatur das im Röstgut enthaltene Eisenoxyd mit Schwefeleisen zu schwefliger Säure und Eisenoxydul umsetzt, welches von der Kieselsäure verschlackt wird. Bei steigender Hitze wird auch das im Röstgute enthaltene Kupferoxyd vom Schwefeleisen in Eisenoxydul und Kupfer zerlegt, welches letztere sich theilweise in dem Stein auflöst, theils von Eisenoxyd in Kupferoxydul übergeführt und somit zur Verschlackung disponirt wird. Indem nun der Stein die Schlacken beim Schmelzen in feinen Perlen durchdringt oder beim Umrühren damit in Contact kommt, setzt sich Kupferoxydulsilicat mit dem Schwefeleisen des Steins um ($3\,Cu_2O + 3\,FeS + SiO_3 = 3\,(FeO\,.\,SiO_3) + 3\,Cu_2S$) und das ausgeschiedene Schwefelkupfer geht in den Stein. Durch den Flußspathzusatz wird theils das Schmelzen befördert, theils ein Ueberschuß von Kieselsäure als Fluorsilicium entfernt.

3) Das Rösten des Rohsteins. Der Roh- oder Bronzestein wird auf den meisten englischen Kupferhütten in eben denselben Flammöfen geröstet, in denen die erste Operation oder das Rösten der geschwefelten Erze ausgeführt wird. Gewöhnlich werden, wie z. B. zu Swansea Gebrauch ist, 60 bis 70 Ctnr. granulirter Kupferstein als eine Ladung auf den über das Gewölbe des Ofens hervorragenden Trichter geworfen und durch das Wegziehen der Platten auf die Sohle des Ofens gelassen, wo der Arbeiter die Masse auf derselben ebenso ausbreitet, wie es bei dem Roherze geschah. — Der Zweck der Operation gleicht im Ganzen dem der Röstung des Roherzes und besteht in dem Austreiben des Schwefels und der Erzeugung oxydirter Körper. Da aber der hauptsächlichste Theil der begleitenden Gebirgsart bereits bei der Darstellung des Bronzesteins entfernt worden ist, so wird die Wirkung der Röstung weit energischer sein, als bei der ersten Operation, und daher muß wegen einer leichter eintretenden Sinterung und Schmelzung die Temperatur noch weit vorsichtiger und langsamer gesteigert werden, als beim Rösten des Roherzes. Die Röstung währt aus diesem Grunde minde-

stens 24, gewöhnlich aber 36 Stunden und gegen das Ende ist die Hitze weit bedeutender, als bei der ersten Operation; um die eben erwähnte Ofenbeschickung fertig zu rösten, sind 33 Ctnr. Kohle erforderlich. Während der beiden ersten Stunden wird das Feuer gelinde gehalten, aber so wie dann Schwefel ausgetrieben wird, beginnt man, es ordentlich zu verstärken, so daß nach Verlauf von zwölf Stunden das Erz eine beginnende Rothglühhitze erreicht hat, die bis zu Ende noch fortwährend gesteigert wird. Nach 24 Stunden muß der ganze Inhalt des Ofens völlig rothglühend sein. Um dieses zu erreichen, wird nach je zwei Stunden die Wirkung des Feuers durch Umstören des Erzes beschleunigt, wodurch natürlich der Flamme immer eine frische Oberfläche geboten wird und die Schwefelverbindungen eine Zersetzung erleiden. Es ist daher das gehörige Umstören des Erzes von Seiten der Arbeiter außerordentlich wichtig, da, sobald dieses nicht in entsprechender Weise geschieht, nicht hinreichend Schwefel in Form von schwefliger Säure und Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Die chemischen Vorgänge sind, wie schon aus dem Gesagten hervorgeht, dieselben, wie bei der entsprechenden Operation des deutschen oder vielmehr continentalen Verfahrens, meistens aber sucht man ein weniger abgeröstetes Product zu erhalten, weil, wenn zu viel Schwefel entfernt wird, die erwähnten Concentrationsschmelzungen nicht ohne Verlust an Kupfer ausgeführt werden können. Die Anzahl dieser Concentrationsschmelzungen richtet sich, wie mehrfach bemerkt, nach der Beschaffenheit der Erze; je unreiner und ärmer diese sind, desto öfter müssen jene Schmelzungen ausgeführt werden und desto weniger vollkommen muß auch der Rohstein abgeröstet werden. Denn gewöhnlich wird ein wiederholtes Concentrationsschmelzen und selten nur eins vorgenommen, niemals wird aber aus dem gerösteten Rohstein direct Schwarzkupfer bereitet. — Die bei der hier besprochenen Röstung des Rohsteins vorgehende Veränderung läßt sich durch nachstehende Tabelle, welche das relative Gewicht anzeigt, ausdrücken:

Rohstein	0,804
Aus der Atmosphäre entnommener Sauerstoff	0,196
	1,000

Producte nach der Röstung:

Gerösteter Rohstein	0,783
Schweflige Säure und Schwefelsäure	0,217
	1,000

Durch das Rösten erleidet das Material außer der chemischen Veränderung auch eine Verminderung am Volum und erhält anstatt einer dunkelgrauen eine schwarze Farbe, welche im reflectirten Lichte bräunlich erscheint. Bei gut geleiteter Röstung behauptet es seine Pulverform, indem es durch und durch eine bröckliche Masse darstellt; bei zu hoher Temperatur tritt aber eine die Röstung behindernde Sinterung ein; bei zu niedriger Temperatur erhält man hingegen ein Product von gutem äußeren Ansehen, welches aber beim Schmelzen einen zu eisen- und schwefelreichen Stein giebt.

4) Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen auf gewöhnlichen weißen Concentrationsstein (Weißmetall). Diese Arbeit wird, ob sie ein oder mehrere Male geschieht, stets in dem bereits beschriebenen Flammofen vorgenommen und der Zweck derselben ist die Entfernung des Eisens und die Erzeugung von reinem Schwefelkupfer, oder wenigstens eine hieran möglichst reiche Verbindung. Obgleich nun diese Arbeit im Ganzen einfach ist, so hat man doch größere Schwierigkeit, genügende Resultate zu erzielen, als bei irgend einer anderen beschriebenen. Eine Hauptsache ist, daß der geröstete Rohstein mit Kupfererzen beschickt wird, die wenig oder fast gar kein Schwefeleisen enthalten, sondern vorzugsweise Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Quarz in solchen Verhältnissen führen, daß der Schwefelkies durch den Sauerstoff der Oxyde oxydirt wird, wobei sich sämmtliches Kupfer mit dem überschüssigen Schwefel zur Bildung von Stein vereinigt, aber das oxydirte Eisen von der Kieselerde verschlackt wird. Es ist daher keine Frage, daß, wenn man die Beschaffenheit einer solchen Ladung betrachtet, eine solche Trennung in der Praxis nur schwierig erreicht werden kann, denn man nimmt gewöhnlich reiche Schlacken von den späteren Operationen, Abfall von den Walzwerken, Bruchstücke von rohem Erze, Röstgut von der vorhergehenden Operation und wo quarzige Kupfererze fehlen, außerdem noch Zuschläge von Quarz, Heerdsand und Ziegelsteine von den Ofenwänden, so daß das Material für die Beschickung sich etwa durch folgende Tabelle repräsentiren läßt:

Gerösteter Rohstein von der dritten Operation	0,559
Rohe Erze	0,243
Kupferabfall	0,007
Schlacke von der neunten Operation	0,060
Schlacke von der zehnten Operation	0,024
Ofenbruch von der zweiten und vierten bis zur zehnten Operation	0,060
Erdige Stoffe, Sand	0,041
Erdige Stoffe, Ziegelsteine	0,006
	1,000

In der Praxis wird die beste Zersetzung erzielt, wenn man bei Verlängerung der Schmelzung alle Verluste für die Ungleichheit der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen berücksichtigt, und man hat auch gefunden, daß ein besserer Ertrag sowohl an Qualität als auch an Quantität gewonnen wird, wenn etwa 4 bis 8 Proc. Eisen in dem Steine zurückgehalten werden und 3 bis 5 Proc. Kupfer in die Schlacke übergehen.

Der zu dieser Schmelzung benutzte Ofen ist im Ganzen dem ähnlich, welcher zum Rohschmelzen benutzt wird, unterscheidet sich aber von jenem dadurch, daß der Heerd nicht muldenförmig vertieft ist, sondern eine schwache Abdachung gegen jene Seite hin führt, an welcher sich der Abflußcanal für das geschmolzene Material befindet. Das Feuer wird ferner in derselben Weise regulirt. Die Arbeit geht in folgender Weise von Statten: Das Material wird in dem in obiger Tabelle angegebenen und von den Hüttenleuten am besten erachteten Verhältniß durch den Trichter eingetragen und in gewöhnlicher Weise ausgebreitet; die größeren Theile, besonders die Schlacken werden gewöhnlich vor die Arbeitsthür gelegt und auch wohl auf die Ober-

fläche der Beschickung, welche zusammen 32 Ctnr. beträgt, vertheilt. Hierauf werden die Thüren geschlossen und lutirt und das für die Erzeugung der entsprechenden Hitze nöthige Feuer gehörig regulirt, so daß das Glühen der Oberfläche vorwärts schreitet, wobei aber sehr wenig Gas entwickelt wird. Nach Verlauf von einer Stunde geben sich die Anzeichen der Schmelzung durch das Weichwerden der Masse und durch Gasentwicklung zu erkennen. Die Schmelzung schreitet nun allmälig fort bis etwa 3 Stunden nach dem Beschicken, wo die Masse zwei Schichten bildet, von denen die eine ungelöst auf dem flüssigen Theile schwimmt. Vier Stunden nach der Beschickung werden die an den Ofenwänden anhaftenden Massen in das Schmelzbad geschlagen und das Ganze wird nun mittelst geeigneter Rührer umgerührt. Die Schlacke ist zu dieser Zeit sehr flüssig und in sehr kurzer Zeit ist, wenn die Hitze gesteigert wird, die ganze Masse in ruhigem Flusse. Die Temperatur wird regelmäßig gesteigert und der Proceß in Zwischenräumen beobachtet, bis man die Reinigung des weißen Concentrationssteins vollständig erreicht hat, welches ungefähr 6 Stunden nach der Beschickung der Fall sein wird. Es sollen zwar die ersten 3 Stunden erforderlich sein, um die Substanzen zu schmelzen, und die letzten drei, den Stein zu reinigen, aber die Reinigung des Steins geht zugleich vom Anfange an von Statten. Alsdann läßt man die flüssige Masse entweder zur Granulation in Cisternen mit Wasser oder in Sandbetten fließen und sodann folgt die ebenfalls im geschmolzenen Zustande befindliche Schlacke.

Beim Erhitzen der Beschickung schmelzen zunächst die im gerösteten Rohstein noch enthaltenen Schwefelmetalle, fließen auf die Heerdsohle und schützen diese gegen die Wirkung der Oxyde. Mit steigender Temperatur setzen sich oxydirtes Kupfer mit Schwefeleisen und Kieselsäure zu Schwefelkupfer und Eisensilicat in vorhin (S. 1028) angegebener Weise um. Der Stein, welcher sich hinsichtlich der Zusammensetzung einem reinen Schwefelkupfer, Cu_2S, nähert, hält aus bereits erwähnten Gründen eine wechselnde Menge Schwefeleisen zurück und ebenfalls enthalten die Schlacken mehr oder weniger Kupfer. Die letzteren werden in zwei Sorten getheilt, der reichere Antheil oder derjenige, welcher mit dem Steine in Berührung war und am meisten Kupferoxydul enthält, wird zur Gewinnung des Metalles einer besonderen Operation unterworfen und der ärmere wird von Neuem bei der zweiten Operation mit dem gerösteten Erze verschlackt, wo derselbe zur Schmelzung des Materials beiträgt.

Die Resultate dieser vierten Operation sind folgende:

Weißer Concentrationsstein	0,402
Arme Schlacke	0,261
Reiche Schlacke	0,281
Ofenbruch	0,009
Schweflige Säure	0,043
Wasser und Kohlensäure	0,004
	1,000

Der weiße Concentrationsstein besitzt gewöhnlich eine grauweiße Farbe, aber wenn er in Stangen gegossen ist, so ist das Ansehen bläulich, auf dem Bruche zeigen sich viele kleine Höhlungen und seine Textur ist körnig. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist in 100 Th.:

Kupfer	73,0
Eisen	6,5
Schwefel	20,5
	100,0

Mitunter übersteigt der Gehalt an Kupfer nicht 60 Proc., aber dann ist die Schmelzung schlecht geleitet worden oder die Wahl des Materials ist nicht genügend gewesen.

5) Darstellung des blauen Concentrationssteins (Blaumetall) durch Verschmelzen von geröstetem Rohstein mit oxydischen Erzen von mittlerem Gehalt. Das Blaumetall, ein kupferärmerer, eisenreicherer Stein, wird aus dem gerösteten Rohstein entweder dargestellt, wenn man unreinere Erze verschmolzen hat, wo dann durch wiederholte Steinconcentrationen die erforderliche Reinigung eintritt; oder wenn man aus reinen Erzen die beste Kupfersorte darstellen will, wo man dann entweder gar keine oxydischen Zuschläge giebt oder solche in Gestalt von mittelreichen, nicht zu stark gerösteten reinen Kupferkiesen. Die Zusammensetzung einer passenden Beschickung ist z. B. folgende:

Gerösteter Rohstein aus der dritten Operation	0,722
Geröstetes Erz	0,185
Erdige Stoffe — Kieselerde	0,084
Ziegelsteine	0,009
	1,000

Eine Beschickung wiegt gewöhnlich 2 Tonnen, wird ähnlich verschmolzen wie die vorige und liefert nachstehende Producte:

Blauen Concentrationsstein	0,495
Schlacke für die zweite Operation	0,434
Ofenbruch für die vierte Operation	0,008
Schweflige Säure	0,056
Sauerstoff	0,007
	1,000

Durch nochmalige Verschmelzung des gerösteten Blaumetalls für sich oder mit Zuschlag von mehr oder weniger oxydischen Erzen lassen sich Extrasteine von verschiedenem Grade der Reinheit erhalten (Operationen 7 und 8).

6) Verschmelzen kupferärmerer Schlacken mit Kupferkies auf weißen und rothen Stein. Wenn man die Schwarzkupferschlacken mit 10 bis 12 Proc. Kupferoxydul bei den gewöhnlichen Steinarbeiten nicht völlig consumirt, so werden dieselben wohl mit den kupferärmeren Schlacken von der Darstellung des Blausteins und etwas Kupferkies zusammen verschmolzen. Auf der Ofensohle werden magere Steinkohlen ausgebreitet, darauf kommen kiesige Erze, dann Schlacken. Wird nun bei verschlossenen Thüren die Beschickung in Fluß versetzt, so entsteht durch Einwirkung des Kieses aufs Kupferoxydul ein Stein, aber auch durch Einwirkung von Kohle auf letzteres metallisches Kupfer, welches bei einem Zinnoxydgehalt der Erze (wie in Südwales) reducirtes Zinn mit aufnimmt. Indem diese Legirung durch den Stein hindurch auf die Heerdsohle niedersinkt, entzieht sie letzterem Arsen, Nickel, Kobalt rc.

und giebt einen sehr reinen Stein, welcher zur Darstellung des besten Kupfers anwendbar ist. Je nachdem die Beschickung schwefelreicher oder schwefelärmer ist, entsteht rother oder blauer Stein, ersterer von letzterem meist durch Mangel an metallischem Kupfer, einen dichteren Bruch und einen größeren Kupfergehalt unterschieden. Unter dem Steine haben sich zwei verschieden schwere Schichten abgelagert, zu unterst ein sehr unreines Schwarzkupfer (Kupferböden, Bottoms), darüber eine spröde Legirung von Kupfer und Zinn (harter Stein). Ein Einsatz von gewöhnlich 40 Ctnr., in $5^1/_2$ Stunden eingeschmolzen, hat folgende Zusammensetzung:

0,819	Schlacken,
0,079	quarziger Kies,
0,005	Walzwerksabfälle,
0,099	Kohle,
0,036	Heerdsohle,
0,010	Ziegelsteine.

Davon erhält man:

Weißen Stein für die achte Operation	0,057
Rothen Stein für die achte Operation	0,016
Zinnlegirung	0,005
Kupferböden	0,008
Schlacke	0,901
Ofenabfall für die vierte Operation	0,006
Kohlensäure	0,003
Schwefligsaure Gase	0,003
Wasser und Kohlensäure aus dem Erze	0,001
	1,000

7) Röstschmelzen des blauen Steins auf weißen Extrastein. Zuerst wird der blaue Stein einer mäßigen Rösttemperatur ausgesetzt und gegen das Ende der Schmelzung werden bei einer höheren Temperatur die fremden Oxyde mittelst Kieselsäure verschlackt und durch eine Reaction des verschlackten Kupferoxyduls auf das Schwefeleisen des Steins diesem Kupfer zugeführt, so daß hierbei der hauptsächlichste oder gänzliche Antheil Eisen durch Verschlackung entfernt wird, und die hierzu nöthige Kieselerde wird theils durch den Sand geliefert, welcher dem in Sandbetten gegossenen Steine anhaftet, theils durch die Ziegelsteine und den Thon des Ofens gegeben.

Der für diesen Zweck erforderliche Ofen ist wie der zur letzten Operation verwendete construirt, nämlich an der Seite und am Ende, dem Feuer gegenüber, mit Füllungsthüren und an der anderen Seite mit einer Abzugsöffnung versehen. Der Luftzutritt wird durch die Oeffnungen, welche sich in der Nähe der Brücke des Heerdes befinden, oder durch diese selbst gestattet, gerade so, wie es bereits bei den Röstoperationen beschrieben worden ist. Die Ladung des Ofens (40 Ctnr.), welche, wie aus dem Gesagten hervorgeht, aus blauem Stein, Sand, Thon und Ziegelsteinen besteht, läßt sich durch folgende Tabelle repräsentiren:

Blauer Stein von der fünften Operation	0,789
Ofenabfall ꝛc. — Sand	0,108
„ Thon und Ziegelsteine	0,006
Aus der Luft absorbirter Sauerstoff	0,097
	1,000

Die Resultate dieses Processes sind folgende:

Weißer Extrastein	0,588
Arme Schlacke für die zweite Operation	0,103
Reiche Schlacke für die sechste Operation	0,177
Ofenbruch für die vierte Operation	0,008
Schweflige Säure	0,124
	1,000

8) Röstschmelzung des weißen Extrasteins auf einen Metall- oder Concentrationsstein. Diese Arbeit ist eigentlich eine Fortsetzung des vorigen Processes und wird fast in derselben Weise mit weißem Extrastein oder dem Producte der siebenten Operation vorgenommen, aber sie kann auch mit dem weißen und rothen Steine vom Schlackenschmelzen der fünften und sechsten Schmelzung ausgeführt werden. Die Füllung beträgt gewöhnlich 30 Ctnr., aber die Arbeit geht, da das Material schon ziemlich rein ist, rascher von Statten als beim vorigen Proceß, so daß sie binnen 7 bis 8 Stunden vollendet ist.

Wird die Schmelzung nicht allein mit dem weißen Extrasteine nebst Zuschlägen vorgenommen, so werden die Producte der anderen genannten Schmelzungen in folgenden Verhältnissen beigemengt:

Weißer Extrastein von der siebenten Operation	0,712
Weißer Stein von der sechsten Operation	0,125
Rother Stein von der sechsten Operation	0,034
Erdige Stoffe von der Heerdsohle	0,041
Erdige Stoffe, Ziegelsteine und Thon	0,007
Sauerstoff aus der Atmosphäre	0,081
	1,000

Nachdem das Glühen etwa $3^1/_2$ Stunde bei einer allmälig sich steigernden Temperatur fortgesetzt ist, wird die Röstung als vollendet betrachtet, das Feuer wird dann verstärkt, die Masse geschmolzen und dadurch von einer weiteren Quantität Schwefel befreit, denn in Folge der Einwirkung des in der Schlacke im Ueberschuß vorhandenen Kupferoxyduls auf das Schwefelkupfer wird der Schwefel oxydirt und eine verhältnißmäßige Menge Metall gefällt. Diese Fällung von Kupfer unterstützt in einem beträchtlichen Maße die Reinigung des Steins von etwa vorhandenen Antheilen Arsen, Zinn ꝛc. Während einer Schmelzung von $3^1/_2$ Stunden sind diese Veränderungen eingetreten und zu Ende der Operation findet man die beschickte Masse in drei verschiedene Schichten geschieden. Von diesen besteht die obere aus einer mit Kupferoxydul gemischten Schlacke, die mittlere aus einem Steine und die untere aus kupferhaltigen Böden, welche oftmals mit Zinn legirt sind und eine Beimengung von etwas Stein führen, so daß etwa folgende Resultate erzielt werden:

Concentrationsstein für die neunte Operation	0,528
Weißer Stein der sechsten Operation	0,112
Kupferböden der siebenten Operation	0,088
Kupferböden der sechsten Operation	0,020
Schlacken, welche wieder bei der sechsten Operation benutzt werden	0,118
Ofenbruch, der bei der vierten Operation zu verwenden ist	0,004
Kupferabfall für die sechste Operation	0,002
Schweflige Säure	0,128
	1,000

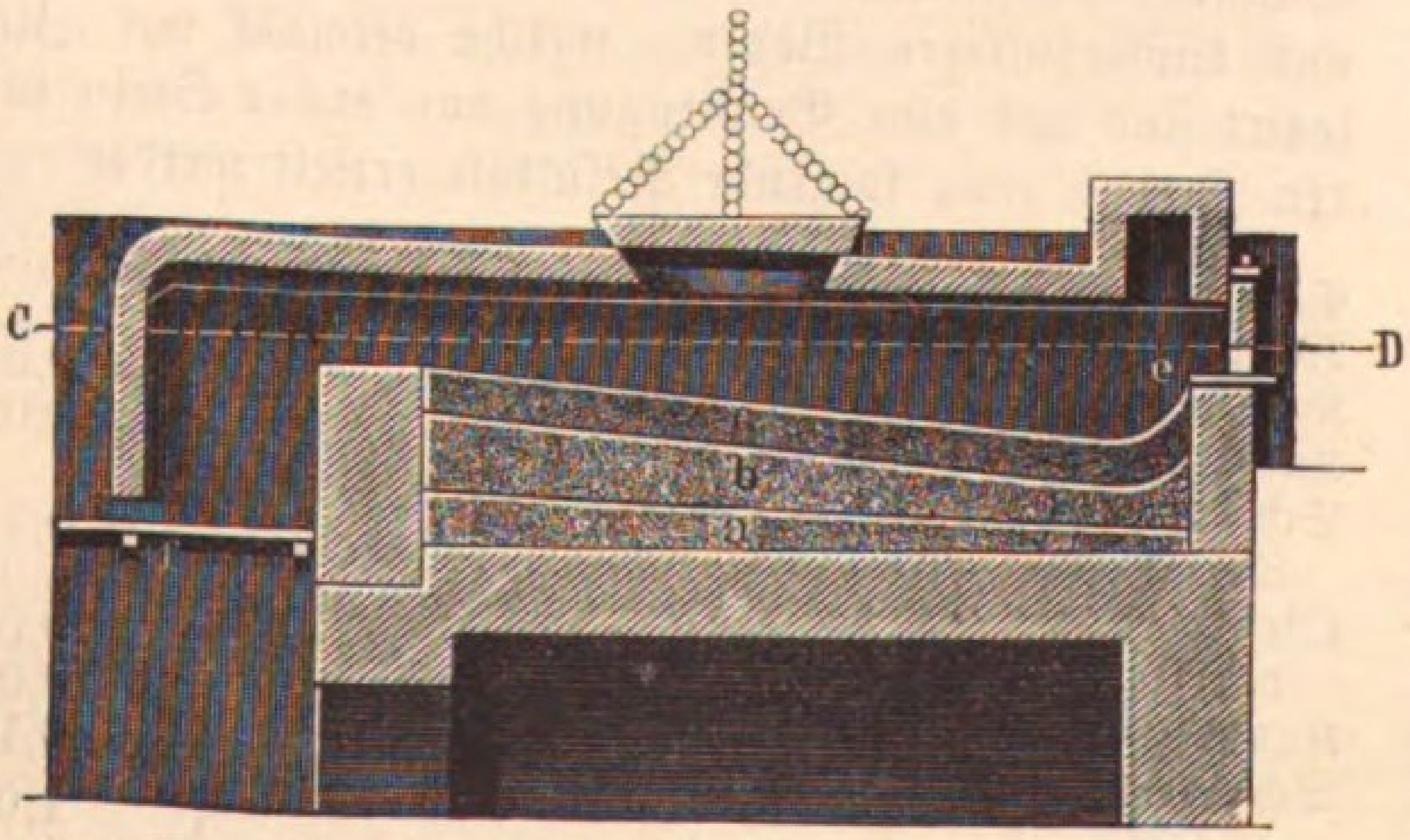
9) Darstellung des Schwarz- oder Rohkupfers aus dem gewöhnlichen weißen Steine, dem Concentrationssteine und den kupfer-

haltigen Böden. Eine Charge von 70 Ctnr. wird ohne Zuschläge langsam tropfenweise bei Zutritt von Luft durch Canäle neben der Feuerbrücke eingeschmolzen, wobei sich aus den fremden Metalloxyden und dem Ofengemäuer eine Schlacke bildet, welche man wiederholt abzieht, aber auch schon Kupferoxydul entsteht, welches Schwefelkupfer theilweise entschwefelt. Man erniedrigt jetzt die Temperatur und läßt reichlich Luft zutreten, um viel Kupferoxydul zu bilden (Setzen). Wird dann die Masse wieder stark erhitzt, so reagirt das Kupferoxydul lebhaft aufs Schwefelkupfer und es entweicht viel schweflige Säure. Man wiederholt nun das Abkühlen und Wiederaufschmelzen so oft, bis ein blasiges Schwarzkupfer entstanden ist, schließt dann die Luftzuführungscanäle, giebt starke Hitze und sticht das Schwarzkupfer in Sandformen ab. Bei unreineren Steinen schlägt man wohl reiche und reine geschwefelte Erze zu. Das Resultat der Schmelzung ergiebt sich aus nachfolgender Tabelle:

Rohkupfer aus dem weißen Steine	0,433
„ „ „ Concentrationssteine	0,143
„ „ den kupferhaltigen Böden	0,030
Schlacke für die vierte Operation	0,087
Ofenabfall für die vierte Operation	0,007
Kupferabfall für die sechste Operation	0,001
Kohlensäure und Wasser	0,001
Schweflige Säure	0,298
	1,000

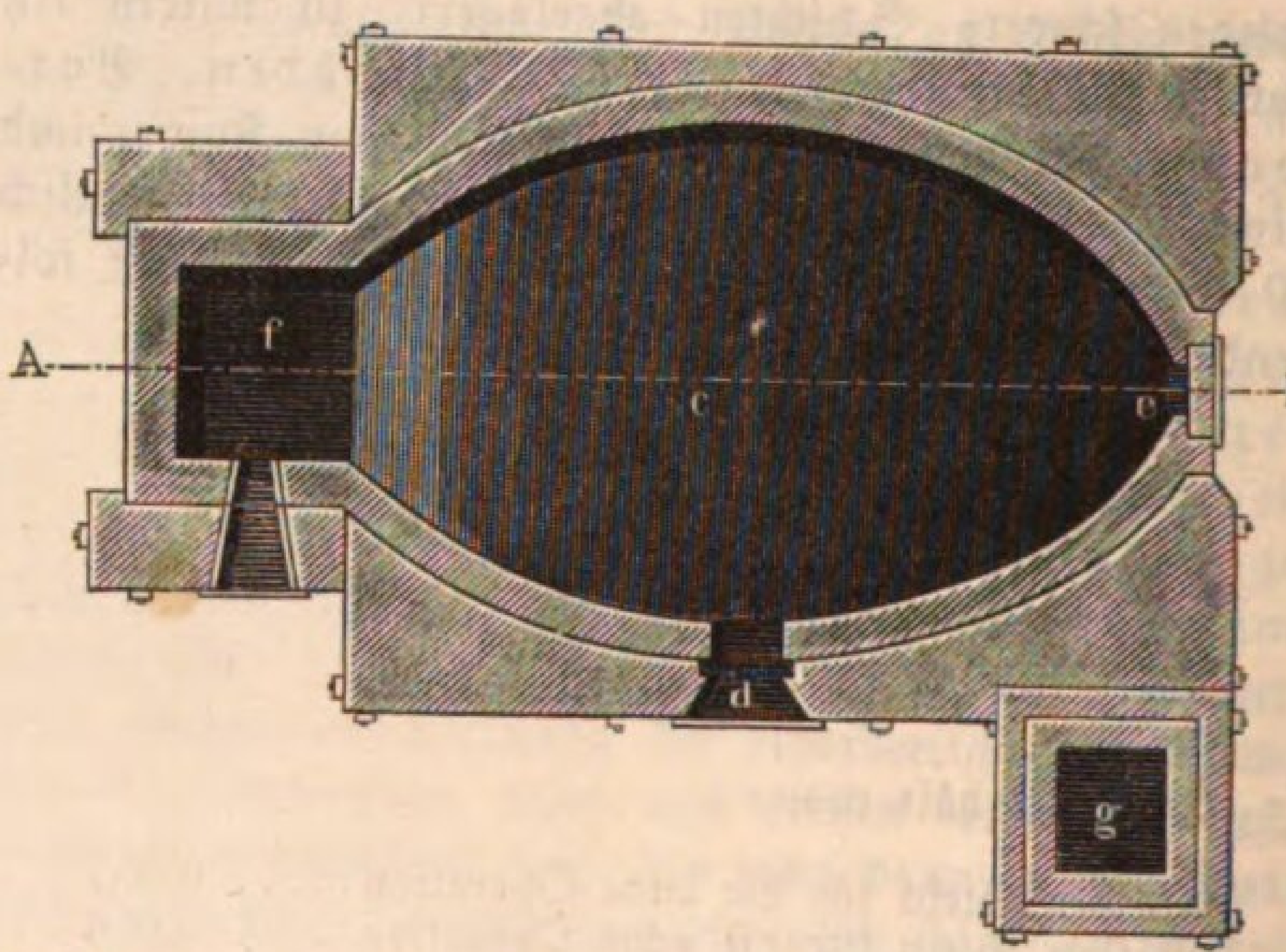
10) Das Raffiniren des Schwarzkupfers. Diese Operation liefert, abweichend vom Gaarmachen im kleinen Heerd, gleich hammergaares Kupfer und gestattet die Verarbeitung größerer Massen. Der angewendete Flammofen weicht von dem zu den Erz- und Steinschmelzungen üblichen hauptsächlich darin ab, daß er kleiner ist und keine Füllöffnung im Gewölbe, sowie keine Abstichöffnung hat, indem das raffinirte Kupfer durch die der Feuerung gegenüber liegende Arbeitsthür ausgeschöpft wird, weshalb sich der Quarzheerd auch nach dieser hin etwas neigt und vor derselben einen Sumpf bildet. Ein solcher Ofen hat z. B. nachstehende Einrichtung (Fig. 1080 u. 1081). *a* Sand und Ziegelstücke, festgestampft. *b* thoniger Sand. *c* nahezu reiner Quarzsand. Der Heerd *c* hat 4,2 Meter Länge,

Fig. 1080.



an der Feuerbrücke 2, am Fuchs 0,4 und in der Mitte 3 Meter Breite. *e* Arbeitsthür, 0,5 Meter hoch und 0,4 Meter breit. *f* Rost, 1 Meter breit und 1,3 Meter lang. *g* Esse, 0,7 Meter weit. Ein Ofen von solchen Dimensionen erhält Chargen von etwa 4 bis 5 Tonnen; man hat jedoch auch größere für 6 bis 10 Tonnen. Man läßt das Schwarzkupfer bei theilweisem Luftzutritt langsam einschmelzen, verstärkt dann letzteren, um die fremden Beimengungen möglichst vollständig zu

Fig. 1081.



oxydiren und zu verschlacken, und zieht wiederholt die Schlacke ab, bis sie anfängt von Kupferoxydul röthlich zu werden. Dann pflegen die leicht oxydabeln Metalle (Eisen, Zink, Blei) fast völlig entfernt zu sein, nicht aber die schwieriger oxydirbaren und zum Kupfer verwandteren (Kobalt, Nickel, Antimon, Arsen), sowie auch noch nicht der Schwefel. Um diese Stoffe möglichst zu entfernen, läßt man das Metallbad abkühlen und reichlich Luft zutreten, um viel Kupferoxydul zu bilden, welches dann jene fremden Stoffe kräftig unter Entwicklung von schwefliger Säure (Braten) oxydirt. Nimmt man dann eine Schöpfprobe, so erscheint dieselbe auf dem Bruche in Folge der Entwicklung von schwefliger Säure blasig (Aufsteigen oder Laufen des Kupfers). Um nun die schweflige Säure aus dem kupferoxydulhaltigen, im Zustande der Uebergaare befindlichen Kupfer auszutreiben, bringt man in das Metallbad eine Holzstange, welche unter lebhafter Gasentwicklung verkohlt (Dichtpolen). Sobald genommene Schöpfproben darthun, daß das Kupfer keine Neigung zum Aufblähen (Steigen) mehr hat, so folgt durch weiter fortgesetztes Polen unter einer Holzkohlendecke die Reduction des noch vorhandenen, das Kupfer spröde machenden Kupferoxyduls (Zähepolen). Dabei nimmt man öftere Schöpfproben, gießt diese zu kleinen Barren und sieht zu, ob sie sich im heißen und kalten Zustande hämmern lassen, ohne rissig zu werden. Bei noch nicht hammergaarem Kupfer ist der Bruch der kleinen Barren noch nicht schön kupferroth, es fehlt der wahre Metallglanz, während ein feinfaseriger Bruch mit Seidenglanz und Rosafarbe die Vollendung des Processes anzeigt. Das Kupfer wird sodann in eiserne Formen ausgeschöpft und durch fortwährendes Probenehmen sein Zustand beobachtet, weil es während des Ausschöpfens wieder Kupferoxydul aufnehmen kann. Hat man dies bemerkt, so muß abermals gepolt werden. Durch zu langes Polen wird das Kupfer (überpoltes Kupfer) wieder spröde, weniger wegen einer Aufnahme von Kohlenstoff, sondern wegen zu weit getrie-

bener Entfernung des Kupferoxyduls (S. 1018). Die Gaarkupferschlacken werden bei den Steinschmelzungen wieder zugesetzt.

Beim Raffiniren liefert die aus

Rohkupfer	0,954
Erdigen Stoffen, Sand	0,013
„ Ziegelstein und Thon	0,021
Sauerstoff der Luft	0,012
	1,000

bestehende Beschickung folgende Resultate:

Verkäufliches Kupfer	0,908
Schlacke für die vierte Operation	0,055
Ofenabfall	0,022
Kupferabfall	0,022
Schweflige Säure	0,003
	1,000

Als Beispiele der Zusammensetzung der nach dem englischen Verfahren erzielten Operationsproducte mögen schließlich noch folgende sämmtlich durch Le Play ausgeführte Analysen dienen.

Procentische Zusammensetzung eines Roh- oder Bronzesteins:

Kupfer	33,7
Eisen	33,6
Nickel, Kobalt, Mangan	1,0
Zinn	0,7
Arsen	0,3
Schwefel	29,2
Schlacke	1,1
Verlust	0,4
	100,0

Rohschlacke vom Erzschmelzen:

Kieselsäure	30,0
Eisenoxydul	28,5
Thonerde	2,9
Kalkerde	2,0
Talkerde	0,6
Fluorcalcium	1,10
Kupfer	0,5
Eisen	0,9
Schwefel	0,6
Manganoxydul, Zinnoxyd	1,4
Quarz	30,5
Verlust	0,1
	100,00

Weißer Stein vom Schmelzen des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen:

Kupfer	77,4
Eisen	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan	Spuren
Zinn, Arsen	0,1
Schwefel	21,0
Rückstand	0,3
Verlust	0,5
	100,0

Blauer Stein vom Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt:

Kupfer	56,7
Eisen	16,3
Nickel	1,6
Zinn	1,2
Schwefel	22,6
Rückstand	1,6
	100,0

Rother Stein vom Verschmelzen reicher Schlacken:

Kupfer	62,1
Eisen	11,9
Nickel, Kobalt	0,2
Zinn	1,8
Schwefel	22,8
Rückstand	0,7
Verlust	0,5
	100,0

Weißer Extrastein aus geröstetem blauen Stein:

Kupfer	77,5
Eisen	2,2
Nickel, Kobalt, Arsen	Spuren
Schwefel	20,1
	97,8

Concentrationsstein:

Kupfer	81,1
Eisen	0,2
Nickel, Kobalt, Mangan, Zinn, Arsen	Spuren
Schwefel	18,5
Verlust	0,2
	100,0

Blasenkupfer vom Extrastein:

Kupfer	92,5
Eisen	0,7
Nickel, Kobalt	0,3
Arsen	0,4
Schwefel	0,2
	94,1

Blasenkupfer aus weißem und rothem Steine (aus Schlacken):

Kupfer	86,5
Eisen, Mangan, Nickel	3,2
Arsen	1,8
Zinn	0,7
Schwefel	6,9
Verlust	0,9
	100,0

Raffinirtes Kupfer aus dem blauen Kupferstein:

Kupfer	98,2
Eisen	0,4
Nickel	0,6
Sand und Kohle	0,2
	99,4

Gaarschlacke vom Raffiniren des Kupfers:

Kieselsäure	47,4
Kupferoxydul	36,2
Eisenoxydul	3,1
Nickeloxydul, Manganoxydul	0,4
Zinnoxydul	0,2
Thonerde	2,0
Kalkerde	1,0
Talkerde	0,2
Kupfer	9,0
Verlust	0,8
	100,0

Verbesserungen des englischen Flammofenprocesses. Zu verschiedenen Zeiten sind Vorschläge zur Verbesserung des englischen Processes gemacht worden, welche aber nicht immer Eingang in die Praxis gefunden haben. Einige der hauptsächlichsten sind folgende:

Das Napier patentirte Verfahren bietet bis jetzt die größten Vortheile für eine allgemeine Anwendung. Hierdurch wird die Arbeit der Schmelzung bedeutend vermindert und ein größerer Ertrag an Kupfer gewonnen, als durch Anwendung der gewöhnlichen Methode.

Beim Schmelzen ist der Hauptzweck die Abscheidung der kieselerdehaltigen Unreinigkeiten, des Eisens und des Schwefels, welcher gewöhnlich mit Kupfer vereinigt ist; je schneller und vollständiger dies ausgeführt wird, desto erfolgreicher wird das Verfahren der Arbeit sein, denn es wird nicht allein dadurch an Arbeit und Feuermaterial gespart, sondern auch die Eigenschaft des Metalls wird verbessert werden. — Die Erze von Cornwall und solche, welche denselben ähnlich zusammengesetzt sind, sowie auch diejenigen, welche importirt werden, werden in einem gewöhnlichen Ofen geröstet. Das hierdurch erhaltene Product wird sodann mit einer Quantität reicher geschwefelter Erze, welche einen hohen Procentgehalt an Metall haben, gemischt, nachdem man das Verhältniß sowohl aus ihrer Analyse, als auch aus der Thatsache ersehen hat, daß das Eisen und die Kieselsäure sich vereinigen, eine reine schmelzbare Schlacke zu bilden, und daß der daraus erhaltene Kupferstein 30 bis 50 Proc. Kupfer enthalten muß. Die Mischung wird nun in einen Reverberirofen gebracht und geschmolzen, wie wenn Rohstein bereitet wird, und wenn das Feuer durch und durch die Schmelzung der Bestandtheile bewirkt hat, so wird die Schlacke herausgekrückt. In diesem Stadium wird rohes kohlensaures Natron oder schwefelsaures Natron hinzugesetzt und mit der Masse durch einander gerührt.

Das Alkalisalz erleidet eine Zersetzung und wird in eine Schwefelverbindung verwandelt, welche sämmtliches etwa vorhandene Arsen, Zinn oder Antimon auflöst und diese nachher, wenn die Masse mit Wasser behandelt wird, in Verbindung wegführt. Wird schwefelsaures Natron genommen, so ist es nöthig, dasselbe mit Kohle zu vermischen, um die Schwefelsäure wirksamer zu reduciren und in den Zustand einer Schwefelverbindung überzuführen; die benutzte Quantität beträgt auf $1\frac{1}{2}$ Ctnr. Natronsalz 20 bis 30 Pfd. Kohle und diese Mischung dient zu einer Tonne (oder 20 Ctnr.) Kupferstein. Zur Zersetzung des schwefelsauren Salzes, sowie um die Einwirkung desselben auf die bereits erwähnten Unreinigkeiten zu veranlassen, reicht eine sehr kurze Zeit aus. Sobald man diese Zersetzung als beendigt betrachtet, wird der Inhalt des Ofens in passende Formen abgezogen und dann in mit Wasser angefüllte Behälter gebracht, wo die Masse in ein feines Pulver zertheilt wird. Nach einiger Zeit wird das Wasser abgeschöpft oder anderweitig abgelassen und das Sediment ausgewaschen, um die Natronverbindung und gleichzeitig mit derselben etwa vorhandenes Arsen, Zinn oder Antimon, welche von derselben aufgelöst werden, zu entfernen.

Der feinzertheilte Rückstand wird nun getrocknet und geröstet, bis die letzten Spuren von Schwefel ausgetrieben sind, und zwar ist dieses wegen des feinzertheilten Zustandes des Kupfersteins binnen 24 oder höchstens 30 Stunden geschehen. Nachdem nun auf diese Weise das sämmtliche Kupfer in den oxydirten Zustand übergeführt worden, wird es mit einer Quantität frischen Erzes, welches frei von Schwefel und Arsen, aber reich an Kieselerde ist, gemischt, und mit Steinkohle oder Holzkohle auf gewöhnliche Weise in einem Schmelzofen behandelt. Es wird eine Reduction eintreten und eine Schlacke erzeugt werden, welche weder vom Metall, noch von dessen Oxyde viel zurückhält. Die so erzielte Reinheit des Metalls, welche nur etwa die Hälfte der nach dem alten Verfahren zur Schmelzung nöthigen Arbeit erfordert, läßt mithin eine gute Aufnahme erwarten.

Werden kohlensaure Kupfersalze oder Kupfererze, die sehr wenig erdige Basen und eine große Menge Kieselerde enthalten, auf diese Weise behandelt, so soll der Angabe gemäß, um eine schmelzbare Schlacke zu bilden und die Ablagerung des Metalls zu erzielen, Hammerschlag (Eisenspäne) von Walzwerken (oder Eisenhämmern) hinzugesetzt werden, wovon etwa $2\frac{1}{2}$ Ctnr. auf 4 Ctnr. des zu verarbeitenden Materials für jede Ladung ausreichen werden, selbst wenn das Erz auch noch so feuerbeständig ist. Uebrigens können auch anstatt des Hammerschlags reiche Eisenschlacken oder kohlensaures Eisenoxydul benutzt werden, aber Hämatit oder andere Erze, welche Eisenoxyd enthalten, sind wegen ihres oxydirenden Einflusses auf Kupfer nicht anwendbar und um so weniger, da diesem durch Anwendung eines großen Ueberschusses an Kohle nicht gänzlich abgeholfen wird. Zuweilen wird, wenn das gebildete kieselsaure Salz zu dick ist und verhindert, daß der Kupferstein gesammelt werden kann, eine Quantität Salz oder Aetzkalk benutzt, um Polysilicate zu erzeugen, da diese schmelzbarer sind, als wenn nur eine Base mit Kieselsäure vereinigt ist.

Von Trueman und Cameron wird der folgende Gang empfohlen. Soll mit Schwefelkupfer oder solchen Erzen, die Schwefel enthalten, gearbeitet werden, so wird zur Erzielung eines Rohsteins auf die gewöhnliche Weise geröstet; dieser wird zerkleinert und ein Theil davon zum Nachweis von etwa vorhandenem Zinn, Arsen oder Antimon der Analyse unterworfen. Hat man diese Substanzen dann aufgefunden, so wird der gepulverte Stein sechs Stunden lang mit Kalilauge gekocht, indem man den Inhalt des Gefäßes während dieser Zeit gut umrührt. Der Zweck hiervon ist, jene

Metalle in Form von Salzen, nämlich als zinnsaures, arsenigsaures und antimonsaures Kali zu entfernen. Nachdem nun die Lösung abgezogen ist, wird der Rückstand geglüht, um den Schwefel entweder gänzlich oder doch so viel wie möglich davon zu trennen und ein Oxyd zu erzeugen, welches später mit Schwefelkupfer in solchem Verhältniß gemischt wird, daß der Sauerstoff in dem Oxyde ausreicht, um mit dem Schwefel im rohen Erze Schwefelsäure zu bilden. Es ist ebenfalls nöthig, daß die Kieselsäure in der Mischung dem Eisen so weit entsprechen muß, daß sie eine schmelzbare Schlacke liefert; ist aber nicht genug von jenem Körper vorhanden, um das letztere ganz aufzunehmen, dann muß eine gewisse Quantität Sand oder namentlich Heerdsohle zugesetzt werden. Die Bestandtheile einer Ladung, welche das Metall mit Leichtigkeit liefern wird, sind folgende:

26 Th. geröstetes Pulver, welches 47 Proc. Kupferoxyd enthält,

12 Th. reicher Erze	Kupfer	26
	Eisen	26
	Kieselsäure	16
	Schwefel	32
12 Th. Ofenabfall	Kieselsäure	72
	Kupfer	12
	Eisen	6

Von dieser Mischung werden etwa 50 Ctnr. in den Ofen gebracht und geschmolzen; fünf Stunden nach der Beschickung wird das Ganze umgerührt und dann der Ruhe überlassen, und endlich die Schlacke, sowie sie an die Oberfläche steigt, abgeschöpft; der flüssige Concentrationsstein wird aber nicht wie gewöhnlich abgezogen, sondern es wird nun eine andere Ladung beschickt und ebenso verfahren, wonach dann der Inhalt des Ofens abgezogen wird. Eine an Kupfer und Schwefel reiche, aber von Eisen ganz oder fast freie Verbindung wird abgeschieden und wenn diese im Reductionsofen geglüht und geschmolzen wird, so liefert sie ein Metall von guter Qualität. Will man beim Mischen der Erze den Zusatz von Ofenabfall vermeiden, so nimmt man folgende Quantitäten:

22 Th. geröstetes Pulver,
10 „ reicher Erze von der schon angegebenen Zusammensetzung,
18 „ Burra-Burra-Erz, zusammengesetzt aus:

Kupfer	16 Proc.
Eisen	6 „
Kieselsäure	58 „

Eine andere Mischung besteht aus:

25 Th. geröstetem Erz und

25 „ geschwefeltem Erz	Kupfer	10 Proc.
	Eisen	18 „
	Schwefel	55 „

Diese verschiedenen Mischungen werden, wie zuvor angegeben, geröstet, der Inhalt des Ofens bei jeder zweiten Ladung abgezogen und der Stein wird dem bereits beschriebenen Reductionsprocesse unterworfen.

II. **Kupfergewinnung auf nassem Wege.** Wie bereits früher (S. 984) bemerkt, kommen Kupferhüttenprocesse auf nassem Wege in Anwendung bei armen, namentlich oxydischen Erzen, wenn der trockne Weg zu einer bedeutenden Kupferverschlackung führt und wegen zu großen Materialaufwandes nicht lohnt, auch dann, wenn es sich bei reicheren Geschicken um die Ausziehung eines Gold- oder Silbergehalts handelt.

A. **Kupfergewinnung aus armen Erzen.** Nur selten findet sich das Kupfer schon in Lösung, wie in manchen Gruben- oder Cementwässern (Schmöllnitz, Rammelsberg), meist muß dasselbe erst in Lösung gebracht werden. Dies geschieht bei oxydischen Erzen dadurch, daß man dieselben mit flüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit beim Rösten gebildeten schwefligsauren oder seltener salzsauren Dämpfen behandelt und dann auslaugt. Wesentliches Erforderniß ist dabei, daß die Gangart des Erzes von der Säure gar nicht oder nur wenig angegriffen wird, weil sonst der Proceß (z. B. bei Anwesenheit von nur einigen Procenten Kalkspath) nicht rentabel bleibt. Geschwefelte Erze läßt man, um das Kupfer in schwefelsaures Salz zu verwandeln, an der Luft verwittern oder röstet sie zur Beschleunigung des Processes vorsichtig. Da aber der erstere Proceß langwierig und der letztere sehr difficil ist, so röstet man solche Erze nicht selten todt und zieht dann das Kupferoxyd mittelst flüssiger oder dampfförmiger Säuren, wie aus oxydischen Erzen, aus. Aus der schwefel- oder salzsauren Lauge fällt man das Kupfer meist durch metallisches Eisen und erhält dasselbe als sogenanntes Cementkupfer. Am wirksamsten ist Stabeisen, weniger Roheisen. Das Fällen wird begünstigt durch Anwendung von Wärme, große Oberfläche des Fälleisens, Bewegen der Flüssigkeit oder des Eisens z. B. dadurch, daß man die Flüssigkeit durch mit Fächern versehene Canäle laufen läßt und das Kupfer öfters vom Eisen abkehrt, oder daß man die Flüssigkeit unter Stoß in dünnen Strahlen auf das Eisen fallen (Fällutten) oder das Eisen sich auf einer passenden Vorrichtung in der Flüssigkeit drehen läßt. Das erfolgende Cementkupfer, ein Gemenge von metallischem Kupfer mit basischen Eisensalzen, Roheisentheilchen, Kieselsäure, Graphit, zuweilen Antimon, Arsen 2c., wird zur weiteren Reinigung gewöhnlich geschlämmt und im kleinen Heerd oder Spleißofen gaar gemacht, oder bei größerer Unreinheit beim Verschmelzen geschwefelter Erze und Leche oder beim Schwarzkupferschmelzen mit zugesetzt. Zuweilen verwandelt man dasselbe durch Glühen in Oxyd und erzeugt daraus durch Behandeln mit Schwefelsäure Kupfervitriol.

Von dem Eisen als Fällungsmittel verbraucht man mehr, als der stöchiometrischen Rechnung entspricht, weil sich das anfangs gebildete schwefelsaure Eisenoxydul an der Luft höher oxydirt und das gebildete Eisenoxydsalz dann an metallisches Eisen wieder Sauerstoff abgiebt. Man sucht dies möglichst dadurch zu vermeiden, daß man das Fällen in der Wärme in bedeckten Pfannen vornimmt; ganz läßt sich dieser Uebelstand nicht vermeiden. Statt des an manchen Orten zu theuren Eisens hat man als Fällungsmittel wohl auch Schwefelwasserstoffgas oder Aetzkalk angewendet. Ersteres liefert dann Schwefelkupfer, welches gepreßt und auf Kupferstein oder nach vorheriger Röstung auf Schwarzkupfer verschmolzen wird. Das durch Kalk gefällte Kupferoxydhydrat verschmilzt man im Schacht- oder Flammofen auf Schwarzkupfer.

Beispiele. Aus Cementwässern fällt man zu Schmöllnitz in Ungarn auf terrassenförmig unter einander liegenden Fällutten das Kupfer durch Eisen und verschmilzt das ärmere Cementkupfer mit Kupferkies auf Stein, das reichere im Flammofen mit Quarz auf Schwarzkupfer. — Oxydische, in kieseliger Gebirgsart vorkommende arme Kupfererze mit 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Procent Kupfer werden zu Linz und Stadtbergen mit Salzsäure extrahirt und das gewaschene Cementkupfer im kleinen Heerd gaar gemacht oder im Flammofen raffinirt. — Geschwefelte Erze (kupferarme Schwefelkiese) läßt man zu Riotinto in Spanien verwittern, zu Agordo und Foldal in Norwegen durch Kernröstung (S. 990) sich theilweise in Sulfate verwandeln, welche mit Wasser extrahirt werden. Zu Massa Maritima in Toscana und nach Bischof's Methode geschieht die Röstung im Flammofen. Aus der Kupferlösung wird alsdann das Kupfer durch Eisen (Riotinto, Agordo), durch Schwefelwasserstoff (Foldal) oder Kalk (Becchi's Verfahren in Toscana) ausgefällt.

B. Kupfergewinnung aus reichen Producten. Silber- oder goldhaltige geröstete Kupfersteine (Freiberg) oder granulirte Schwarzkupfer (Unterharz, Oberharz, Fahlun) werden mit verdünnter Schwefelsäure, letzteres bei Luftzutritt, behandelt, wobei Kupfervitriol entsteht und Gold und Silber nebst Unreinigkeiten jener Producte als Schlamm zurückbleiben, den man mit Glätte zu Batzen knetet und diese getrocknet auf gold- und silberhaltiges Blei verfrischt. Der Kupfervitriol ist entweder Handelswaare oder das Kupfer wird daraus durch Eisen gefällt, oder der Vitriol wird mit Kohle geglüht und auf Stein oder Schwarzkupfer verschmolzen, oder bei einer Steinröstung mit zugesetzt.

Die jährliche Kupferproduction ist etwa 742000 Zollcentner; davon kommen u. A. auf Großbritannien 297000, Frankreich 47000, Preußen 63000, Belgien 39000, Oesterreich 53800, Rußland 103000, Schweden und Norwegen 49000, Italien 7000, Spanien 72000, Unterharz 4000, Oberharz 800 und Kurhessen 1500 Ctnr. Kupfer.

Reines Kupfer. Darstellung. Das hüttenmännisch dargestellte Kupfer enthält selbst in seinen reinsten Nummern noch geringe Mengen fremder Substanzen (namentlich Eisen und Kupferoxydul), läßt sich jedoch für viele Zwecke verwenden, namentlich in Form dünnen Bleches, welches sich, ohne rissig zu sein, nur aus den reinsten Kupfersorten darstellen läßt. Eine wesentliche Reinigung erfährt das Handelskupfer beim Umschmelzen mit etwas Salpeter oder Kupferoxyd, nach Tissier auch mit Natrium, welches mit Schwefel, Phosphor, Arsen Verbindungen eingeht. Auf nassem Wege erhält man ein sehr reines Product aus reinem Kupfervitriol durch Niederschlagen mittelst eines galvanischen Stroms (Bd. II. S. 1163) in cohärenter Gestalt. Reines Kupferpulver, welches sich unter einer Decke von bleifreiem Glas oder Borax zusammenschmelzen läßt, ist auf verschiedene Weise darstellbar. Nach Liebig und Wöhler glüht man ein Gemenge von 5 Th. Kupferchlorür, 6 Th. calcinirter Soda und Salmiak und wäscht die geglühte Masse mit Wasser aus, wobei ein feines krystallinisches Pulver zurückbleibt. Böttger kocht eine concentrirte Kupfervitriollösung mit reinem Zink oder Eisen, füßt das Kupfer aus, kocht mit Salzsäure, wäscht wieder vollständig aus, preßt zwischen Fließpapier und trocknet unterhalb 75° C., am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoff. — Schieff schüttelt eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol mit überschüssigem grobgepulverten Kupfervitriol und granulirtem Zink ohne zu erwärmen, wobei in kurzer Zeit größere Mengen feinzertheiltes Kupfer erfolgen, welches mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und durch Auspressen bei möglichst geringem Luftzutritt getrocknet wird. — Wöhler zerlegt essigsaures Kupferoxyd durch phosphorige oder schweflige Säure in der Hitze oder erhitzt Kupfervitriollösung mit Phosphor. — Wagner verwandelt eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol durch Kochsalz in Kupferchlorür, gießt die Flüssigkeit vom auskrystallisirten Glaubersalz ab, digerirt mit Kupferfeile, bis sich das Kupfer als weißes pulverförmiges Kupferchlorür abgeschieden hat, behandelt letzteres zur Ueberführung in Kupferoxydul mit einer siedenden Lösung von Kali- oder Natronlauge, dann das gelbe Kupferoxydul mit siedender verdünnter Schwefelsäure, wobei dasselbe in Kupferoxydsalz und metallisches Kupfer zerfällt. Letzteres wird schnell ausgewaschen und zwischen Fließpapier in einer Wasserstoffatmosphäre bei 50 bis 60° getrocknet. — Osann erhitzt reines Kupferoxyd oder kohlensaures Kupferoxydul im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrom. — Arsen- und eisenhaltiges Kupfer kochen Millon und Commaille mit mäßig concentrirter Schwefelsäure, wobei alles Arsen zurückbleibt, und fällen dann das Kupfer aus der Lösung galvanisch.

Eigenschaften. Farbe hell gelbroth, bei einem Ueberzuge von Kupferoxydul tiefer roth (gewöhnlich Kupferroth genannt), nur mit der Farbe des Cyanstickstofftitans (Bd. II. S. 253) zu verwechseln. Glanz, Politurfähigkeit und Klang bedeutend. Krystallisirt im regulären System, z. B. nach dem Wöhler'schen Verfahren dargestellt oder durch Schmelzen und Abgießen der flüssigen Masse nach bereits erstarrter Oberfläche. Bruch dichtförnig und feinzackig, beim Biegen sehnig mit seidenartigem Glanz und Fleischfarbe, geschmiedet sehnig. Härte ziemlich bedeutend, wie die nachstehende Scala von Calvert und Johnson ergiebt: Roheisen 1000, Stahl 948, Platin 375, Kupfer 301, Aluminium 271, Silber 208, Zink 183, Gold 167, Cadmium 108, Wismuth 52, Zinn 27, Blei 16. Geschmeidigkeit (Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit) nächst der des Goldes und Silbers am größten, zu den dünnsten Blechen und feinsten Drähten ausreckbar; mit dem Krystallinischwerden nimmt diese Eigenschaft ab. Festigkeit sehr bedeutend, nur vom Eisen übertroffen. Drähte von 2 M.-M. Durchmesser wurden durch folgende Gewichte (in Kilogr.) zerrissen: Eisen durch 249.6, Kupfer durch 137.4, Platin durch 124.6, Silber durch 85.0, Gold durch 68.2, Zink durch 49.7, Zinn durch 15.7, Blei durch 12.5. Eine Stange von 1 Zoll zerreißt nach Muschenbroeck bei 19 bis 37

Ctnr. Belastung je nach der Qualität des Kupfers. Durch Glühen der Drähte nimmt die Festigkeit ab, beim langsamen Erkalten aber wieder zu; kaltes Hämmern und Walzen macht das Kupfer härter und spröder, aber weniger als Eisen, Stahl und Messing, und durch geringes Erwärmen, bis zum Schmelzpunkte des Zinns, erhält es seine Geschmeidigkeit wieder. Glühender Draht, abgelöscht in Wasser, wird fester und feinere Drähte erhalten beim Ziehen eine größere Festigkeit, als dickere. *Specifisches Gewicht* wird wegen des Blasigwerdens des Kupfers beim Erstarren sehr verschieden angegeben. Nach *Marchand* und *Scheerer* beträgt dasselbe für galvanisch gefälltes Kupfer 8,914, geschmolzenes 8,921, krystallisirtes 8,940, geprägtes 8,931, ungeglühten Draht 8,939 bis 8,949, geglühten Draht 8,930, dünnes Blech 8,952; unter einer Decke von Glas und Borax geschmolzen 7,720 bis 8,762. Ein Cubikfuß preuß. wiegt 551,141 bis 553,388 Zollpfund. *Ausdehnung durch die Wärme* ist größer als bei Gold, Wismuth, Eisen und Stahl, geringer als bei Blei, Zink, Aluminium, Silber, Zinn und Cadmium, beträgt zwischen 0 bis 100° C. bei gegossenem Kupfer 0,001879, bei gehämmertem 0,001769. *Wärmeleitungsvermögen* ergiebt sich aus nachstehender Reihenfolge: Gold 1000, Platin 981, Silber 973, Kupfer 888, Eisen 374, Zink 363, Zinn 203, Blei 179. Von großem Einfluß auf dasselbe sind Molecularzustand, Krystallisation und kleine Beimengungen fremder Körper, z. B. Arsen. *Wärmecapacität* nach *Regnault* zwischen 0 bis 100° C. beträgt 0,0949. *Elektricitätsleitungsvermögen* variirt nach den fremden Beimengungen, wie aus Nachstehendem ersichtlich, wobei hartgezogener Silberdraht = 100 angenommen:

Hartgezogen.	Leitungsfähigkeit.	Temperatur.
Reiner Kupferdraht	93,08	18,9° C.
Kupfer mit Kupferoxydul	73,32	19,5
" " 5,4 Proc. Arsen	6,18	16,8
" " 2,8 " "	13,14	19,1
" " Spur "	57,80	19,7
" " 3,2 Proc. Zink	56,98	10,3
" " 1,6 " "	76,35	15,8
" " Spur "	85,05	19,0
" " 1,06 Proc. Eisen	26,95	13,1
" " 0,48 " "	34,56	11,2
" " 4,90 " Zinn	19,47	14,4
" " 2,52 " "	32,64	17,1
" " 2,45 " Silber	79,38	19,7
" " 1,22 " "	86,91	20,7
" " 3,50 " Gold	65,36	18,1
" " 0,31 " Antimon u. 0,29 " Blei	64,5	12
Austral. Burra-Burra-Kupfer geglüht	88,86	14
Russ. Demidoffkupfer geglüht	59,34	12,7
Bestes englisches Kupfer	81,35	14,2
Amerikanisches Kupfer v. Obernsee	92,57	15,0

Was die *Oxydirbarkeit* des Kupfers in gewöhnlicher Luft anbetrifft, so bleiben bei hoher Temperatur reducirtes oder geschmolzenes Kupfer in kohlensäurefreier feuchter oder in trockner Luft unverändert, während bei niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirtes Kupfer Ueberzug von Oxydul erhält. Bei Anwesenheit von Kohlensäure in feuchter Luft überzieht sich das Kupfer mit grünem kohlensauren Kupferoxydhydrat (uneigentlichem Grünspan). Selbst mit schwachen Säuren befeuchtet, oxydirt sich das Kupfer an der Luft rasch.

Bei schwachem *Erhitzen* erhält das Kupfer einen rothen Ueberzug von Oxydul, bei starkem Glühen einen schwarzen von Oxyd mit etwas Oxydul (*Kupferhammerschlag, Kupferasche, Glühspan*). Nach *Percy* besteht der Kupferhammerschlag nur aus Oxydul und erhält seine schwarze Farbe durch seine große Dichtigkeit; in dünnen Blättern rubinroth durchscheinend, geht er feingepulvert beim Erhitzen unter Luftzutritt in Oxyd über. Bei Weißglühhitze wird das *Wasser* vom Kupfer unter Bildung von Kupferoxyd langsam zersetzt. Nach *Reischauer* gelingt es nicht, durch Wasserstoff reducirtes fein zertheiltes Kupfer durch andauerndes Glühen in Sauerstoff völlig in Oxyd überzuführen. Der *Schmelzpunkt* liegt nach *Pouillet* bei 1000 bis 1200, nach *Daniell* bei 1090, nach *Plattner* bei 1173°, so daß es etwas schwerer schmelzbar als Silber ist, dagegen aber etwas leichter als Gold schmilzt. In der Hitze fließt dasselbe dünn, hat eine meergrüne Farbe und erstarrt ziemlich schwer, indem es unmittelbar vor dem Schmelzpunkte sehr spröde wird. Erhält flüssig bei Luftzutritt Regenbogenfarben (der Reihenfolge nach goldgelb, carmosinroth, violett, dunkelblau, hellblau, meergrün), später einen braunrothen Ueberzug (Kupferoxydul), der allmälig fast schwarz wird (Kupferoxyd). Kocht in heftiger Weißglühhitze (z. B. vor dem Knallgasgebläse) und verdampft. Wird flüssiges Kupfer in Formen gegossen, so erscheint dasselbe mehr oder weniger *blasig* im Innern. Zuweilen sind die Blasenräume so klein, daß sie nur mit einem Vergrößerungsglase entdeckt werden können. Dieses Blasigwerden, womit ein *Steigen in den Formen* verbunden ist, welches das Kupfer zur Gießerei weniger anwendbar macht (aber durch eine geringe Beimischung (z. B. 1 Proc.) von Zinn oder Zink aufgehoben wird), ist auf verschiedene Weise erklärt. Nach Einigen ist dasselbe die Folge rein mechanischer Wirkung beim Erstarren*), nach Anderen absorbirt das flüssige Kupfer Gase, namentlich Sauerstoff und entläßt denselben bei einer gewissen Temperatur gewaltsam unter Umherschleudern kleiner Kupferkügelchen (*Sprühen, Spritzen*) wieder (*Scheerer* und *Marchand***), *Stölzl****). Letzterem Verhalten widerstreiten die Versuche von *Matthießen* und *Russel*†), welche fanden, daß bei Durchleiten verschiedener Gase durch flüssiges Kupfer nichts davon absorbirt wurde. Der wahrscheinliche Grund liegt in dem Gehalte des Kupfers an Kupferoxydul, welcher, wenn im Kupfer geringe Mengen Schwefel zurückgeblieben sind oder Holzkohle mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird, durch die fortwährenden Ströme, die von der sich abkühlenden Oberfläche ausgehen —, schweflige Säure und Kohlenoxydgas, erstere bei einer gewissen Temperatur (S. 1013) entstehen, welche so lange aus-

---

*) Dingler's Journ. 154, 193.
**) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 27, 195.
***) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, S. 320.
†) Dingler's Journ. 164, 438.

gegeben werden, als die Oberfläche flüssig bleibt. Hat sich dieselbe aber mit einer festen Kruste überzogen, so wird diese durch die noch entwickelten Gase gehoben und das Kupfer blasig, was auf dessen specifisches Gewicht einen wesentlichen Einfluß ausübt. Nach den neuesten Versuchen von Caron (Dingler's Journ. 183, 384) absorbirt flüssiges Kupfer Wasserstoff und Kohlenoxydgas und entläßt dieselben beim Abkühlen unter Sprühen und Steigen. (Antimon verhält sich gegen Wasserstoff wie Kupfer, während Silber und Zinn denselben nicht absorbiren.) Man sucht dem Steigen des Kupfers entgegenzuwirken durch das Gießen bei möglichst vollständigem Abschluß der Luft, durch Polen oder Zusatz von Blei, welches erstere das Kupferoxydul reducirt, letzteres sich oxydirt und das Kupferoxydul verschlackt u. A. Je nach der Art des Gießens erhält das Kupfer ein verschiedenes Bruchansehen. Sehr heiß gegossen, zeigt dasselbe auf dem Bruche eine Anhäufung von größeren und kleineren, mehr oder weniger vollkommenen Krystallen, nicht aber, wenn dasselbe kalt gegossen ist. Indessen lassen sich solche Unterschiede nur an größeren Blöcken wahrnehmen. Kühlt man gegossenes heißes Kupfer mit kaltem Wasser ab, so erscheint dasselbe orangeroth, mit warmem Wasser mehr rosenfarbig.

Fremde Beimengungen, oft in geringen Mengen, verändern die Eigenschaften des Kupfers, machen dasselbe spröde, bald roth-, bald kaltbrüchig oder beides. Selbst das reinste Kupfer des Handels ist nicht chemisch rein, dasselbe enthält wenigstens Spuren von Eisen und Kupferoxydul. Die Qualität des Handelskupfers läßt sich am besten bei seiner mechanischen Verarbeitung erkennen. Die erste Qualität eignet sich zur Darstellung des feinsten Messingbleches und Drahtes; eine mindere Sorte läßt sich noch walzen, ohne rissig zu werden, schlechtere Sorten vertragen beide Verwendungen nicht und können nur zu Gußmessing oder sonstigen Legirungen verwendet werden. Blei erzeugt bei 0,1 bis 0,3 Proc. Roth- und Kaltbruch, erhöht in geringen Mengen die Walzfähigkeit des Kupfers, läßt aber bei 0,1 Proc. die Anwendung zu Messingdraht und Messingblech nicht mehr zu. Kleine Mengen Blei benehmen dem Kupfer die Eigenschaft des Steigens, weshalb sich ein kleiner Zusatz davon für Gußwaaren eignet; bis zu 1 Proc. zugesetzt, macht es das Kupfer stark roth- und kaltbrüchig und völlig unbrauchbar, zu 0,3 Proc. rothbrüchig, zu 0,1 Proc. stört es schon die Geschmeidigkeit. Ein Ueberschuß von Blei macht das Kupfer grau und spröde und läßt sich großentheils aussaigern. Wirkt gleich das Blei bei allen Temperaturen schädlich, so ist dies doch in der Hitze mehr der Fall, als in der Kälte. — Eisen, selten im Kupfer fehlend und darin 0,1 bis 0,15 Proc. ausmachend, ist in denselben Mengen wie Blei weniger schädlich, macht dasselbe aber in größeren hart und brüchig. — Nickel soll nach Genth bei 0,2 bis 0,3 Proc. nicht zur Darstellung von Messing sich eignen. Kleinschmidt fand, daß bei 0,1 Proc. Nickel das Kupfer unter dem Hammer leicht Risse bekommt, wenn gleichzeitig ein Antimongehalt (0,1 bis 0,4 Proc.) vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Nickel kann letzterer noch höher sein, ohne so schädlich zu wirken, wie in geringerer Menge gemeinschaftlich mit Nickel. — Arsen und Antimon machen schon in den geringsten Mengen das Kupfer rothbrüchig und in gewöhnlicher Temperatur 0,15 Proc. schon kantenrissig. $^1/_{1000}$ Antimon macht das Kupfer zur Darstellung von Messingblech untauglich, nicht aber zum Walzen. Der oxydirtes Antimon, Nickel und Kupfer enthaltende Kupferglimmer (S. 1017) erzeugt besonders Kaltbruch. — Wismuth ertheilt schon bei $^1/_{1000}$ dem Kupfer nach Levol üble Eigenschaften, namentlich in gewöhnlicher Temperatur. — Schon 0,6 Proc. Zink im Kupfer erzeugen Rothbruch, weniger Kaltbruch, während manche Legirungen des Kupfers mit Zink (z. B. schmiedbares Messing) zwischen gewissen Temperaturgrenzen geschmeidig sind. — Zinn wirkt weniger schädlich, als z. B. Wismuth, indem ein Gehalt von 0,3 Proc. das Kupfer noch nicht merklich kaltbrüchig macht. — Silber scheint Festigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers wenig zu verändern, wenigstens noch nicht bei einem Gehalte bis zu 0,8 Proc. — Kupferoxydul*) in größeren Mengen macht das Kupfer roth- und kaltbrüchig, leichter schmelzbar, aber dickflüssiger und schwerer erstarrbar; solches Kupfer zieht sich in den Formen beim Gießen zusammen und zeigt ungleich weiche Stellen (Aschenflecke) und ist deshalb z. B. zu Platten für den Kupferstich nicht anwendbar. In geringen Mengen vorhanden (1 $^1/_2$ bis 2 Proc.) hebt dasselbe die schädliche Wirkung anderer Beimengungen auf, woher es kommt, daß bei vollständiger Reduction des Kupferoxyduls in solchem Kupfer durch zu langes Polen (S. 1018) dasselbe schlechter wird. Die besten Kupfer des Handels enthalten geringe Mengen von Kupferoxydul. Kupferoxydulreicheres, übergaares Kupfer hat ein schuppig körniges, zuweilen strahlenförmiges Gefüge, eine ziegel- bis braunrothe Farbe mit mattem Glanz und zeigt geschmiedet nur einzelne fasrige Stellen. Der Gehalt an Kupferoxydul kann im übergaaren Rosettenkupfer bis auf 18 Proc. steigen; 1,1 Proc. davon machen das Kupfer in der Kälte schon rissig, 1,5 Proc. auch in der Hitze. — Ob Kohle vom Kupfer aufgenommen wird, ist noch zweifelhaft. Man erklärt sich häufig noch dadurch die üblen Eigenschaften des überpolten Kupfers, was aber eine Folge der vollständigen Reduction des Kupferoxyduls sein kann. — Schwefel macht Kupfer rothbrüchig und zum Steigen (S. 1046) geneigt. — Silicium macht das Kupfer weißer, schmelzbarer und mehr oder weniger spröde. Bei 1,82 Proc. läßt sich dasselbe bei Bronzefarbe wohl in der Kälte, aber nicht in der Hitze walzen, ohne rissig zu werden; 5,2 Proc. machen das Kupfer gelblich weiß und sehr brüchig. — Phosphor macht das Kupfer härter und schmelzbarer; bei 1 $^1/_2$ Proc. davon ist das Kupfer noch in der Kälte walzbar, nicht aber in erhöhter Temperatur, bei mehr wird es auch in gewöhnlicher Temperatur brüchig; bei 1 $^1/_2$ Proc. Phosphor ist die Verbindung roth, bei 11 Proc. stahlgrau. Ruolz stellt silberähnliche Legirungen aus Silber, Nickel, Kupfer und Zink mit $^1/_2$ bis 2 Proc. Phos-

*) Percy-Knapp, Metallurgie, 1862, Bd. I. S. 266; Abel in Zeitschr. f. Chemie und Pharm. v. Erlenmeyer, 1864, 278.

phor dar, welcher letztere die Schmelzbarkeit, Weiße und Homogenität befördert, nicht aber die Geschmeidigkeit. Kommt es auf letztere besonders an, so treibt man den Phosphor durch Glühen der Legirung mit Holzkohle in einem verschlossenen Tiegel aus. In Birmingham wird die Fabrikation von Verbindungen des Kupfers mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. Phosphor für Röhren, Druckwalzen, Schiffsbeschläge ꝛc. nach Parkes' Patent*) im Großen ausgeführt. Die Verbindung besitzt große Härte und Homogenität, feine und gleichartige Textur und bedeutende Tenacität. Zu Telegraphendraht eignet sie sich nicht. — Natrium soll nach Tissier auf das Kupfer eine reinigende Wirkung ausüben, indem sich dasselbe z. B. mit Schwefel, Phosphor und Arsen verbindet, Kupferoxydul reducirt ꝛc. Auch soll dasselbe, sowie Kalium und Calcium, die Ausdehnung des geschmolzenen Kupfers beim Erstarren hindern. — Aluminium verhindert nach Tissier**) schon bei 1 Proc. die Oxydation des flüssigen Kupfers, macht das Kupfer härter und zäher und dabei dehnbar (Bd. I. S. 467).

Beim Erhitzen von Kupfer mit Blei- oder Kupferoxyd entsteht Kupferoxydul, desgleichen mit Eisenoxyd und Mangansuperoxyd.

Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist Salpetersäure, welche dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxydgas in salpetersaures Kupferoxyd umwandelt. Mallet erhielt mikroskopische Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul an Kupferspänen, welche in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und darüber geschichtetes Wasser tauchten. Verdünnte Schwefelsäure greift das Kupfer bei Luftabschluß nicht an, wohl aber bei Luftzutritt, namentlich wenn es eine große Oberfläche hat. Auf letzteres Verhalten ist die hüttenmännische Abscheidung des Silbers und Goldes aus granulirtem Kupfer auf Oberharzer und Unterharzer Hütten basirt; das Kupfer löst sich bei Luftzutritt in der verdünnten Säure auf, Gold und Silber nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kupfer in Kochhitze unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd. In Salzsäure löst sich das Kupfer bei Luftzutritt unter Bildung von etwas Chlorür; man hielt dasselbe aber bislang bei Luftabschluß für unlöslich in der concentrirten Salzsäure. Nach neueren Untersuchungen von Otto, Weltzien***) und Löwe†) soll sich dasselbe bei längerem Kochen aber höchst wenig in fein zertheiltem Zustande unter Entwicklung von Wasserstoff je nach der Stärke der Säure, der Temperatur und der Reinheit des Metalls mehr oder weniger auflösen. Schneller wird salzsaures Gas durch glühendes feinzertheiltes Kupfer zerlegt. Ein Platinzusatz begünstigt die Auflösung des Kupfers und somit die Entwicklung von Wasserstoffgas; dieselbe bleibt aber immer so gering, daß man das Kupfer selbst bei quantitativen Untersuchungen für in Salzsäure unlöslich halten darf. — Chlorwasserstoffgas wirkt bei Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit auf Kupfer nicht ein, wohl aber Chlorgas beim Erhitzen unter Bildung von Chlorür und Chlorid, welches erstere langsam in letzteres übergeht. Während verdünnte Jodwasserstoffsäure das metallische Kupfer nicht angreift, so verwandeln dasselbe concentrirte Jodwasserstoffsäure und Jodkaliumlösung in weißes Jodür, welches sich beim Verdünnen mit Wasser abscheidet. — Ammoniak veranlaßt eine rasche Oxydation des Kupfers an der Luft und die Bildung einer schön blauen Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak, welche die von Schweizer*) beobachtete Eigenschaft besitzt, die Cellulose (z. B. Baumwolle) zu lösen. Aus der Lösung läßt sich durch Säuren und Salze unveränderte Cellulose (desorganisirte Baumwolle) ausfällen. Peligot (Dingler's Journ. 163, 125) bereitet eine Kupferoxyd-Ammoniaklösung dadurch, daß man Ammoniak wiederholt durch einen mit Kupferdrehspänen gefüllten Retortenhals fließen läßt; Schweizer empfiehlt statt der Drehspäne Cementkupfer und Zusatz von etwas Salmiak behuf rascherer Auflösung des Kupfers. Noch sonstige Lösungsmethoden sind von Knop und Bolley**) angegeben. Behandelt man reines Kupfer bei Luftabschluß mit einer sehr ammoniakalischen Kupferlösung, so löst sich dasselbe vollständig auf; bei der geringsten Menge Eisen im Kupfer entsteht ein gelbes Pulver, welches hauptsächlich Kupferoxydul mit der geringen Eisenmenge enthält. Alkalische Salze, namentlich Ammoniaksalze und Chlornatrium greifen das Kupfer stark an, in Folge dessen der Kupferbeschlag der Schiffe vom Meerwasser bedeutend corrodirt wird. Berührung mit Zink- oder Eisenplatten soll dagegen schützen. Von Einfluß auf den Grad dieser Corrosion sind außer der chemischen Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften des Kupfers, z. B. ob dasselbe bei höherer oder niedrigerer Temperatur gegossen ist, ob es mehr oder weniger porös ꝛc.***). Becquerel†) und neuerdings Calvert und Johnson††) haben über dieses Verhalten nähere Untersuchungen angestellt und Mittel zur Conservirung des Kupfers angegeben. — Schwefelwasserstoff schwärzt blankes Kupfer. — Schweflige Säure verändert das Kupfer in der Hitze nicht, in Wasser ertheilt sie demselben nach Reinsch†††) einen schwarzen Ueberzug von Schwefelkupfer, welcher beim Glühen in einer Glasröhre sich nicht verändert; schwärzt sich Kupfer beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so kann dies entweder von einem Gehalt an schwefliger oder arseniger Säure herrühren. Glüht man dann das geschwärzte Kupfer in einer Glasröhre, so bleibt die Substanz in ersterem Falle unverändert, in letzterem aber setzt sich arsenige Säure an den Wänden

*) Dingler's Journ. 179, 374; Abel über Phosphorkupfer in Dingler's Journ. 179, 374.
**) Dingler's Journ. 165, 314; 166, 427.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 109.
†) Fresenius' Zeitschr. 4, 361.

*) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 72, 109; 76, 344.
**) Wagner's Jahresb. 1859, S. 262.
***) Percy, Metallurgy, 1, 505.
†) Dingler's Journ. 174, 41; 138, 175, 142.
††) Polyt. Centralbl. 1866, S. 994; Dingler's Journ. 122, 55.
†††) Neues Jahrb. f. Pharm. 25, 202.

der Röhre in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab. Nach Lippert (Dingler's Journ. 159, 135) ist der schwarze Beschlag auf Kupfer kein reines Arsen, wie Reinsch annimmt, sondern $Cu_5 As$, welches beim Glühen im Wasserstoffstrom in $Cu_6 As$ übergeht. Nach Geitner wird, wenn Kupfer in einer geschlossenen Glasröhre bei 200° C. mit wäßriger schwefliger Säure erhitzt, nur wenig Schwefelkupfer gebildet, welches bei andauerndem Erhitzen in eine höhere Schweflungsstufe übergeht (Ann. d. Chem. und Pharm. 129, 350). Antimon in Lösung verhält sich gegen Kupfer wie arsenige Säure, selenige Säure ähnlich wie schweflige, nur färbt sich die Flüssigkeit über dem schwarzen Selenkupfer hellroth von ausgeschiedenem Selen.

Kupfer schlägt aus Lösungen der Metalle Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Antimon und Arsen diese nieder. Schwächere Säuren, z. B. organische, auch fette Oele, Fette ꝛc. lösen das Kupfer nur bei Zutritt der Luft auf. Beim Kochen von Speisen in blanken Kesseln verhütet der entweichende Wasserdampf den Luftzutritt; beim Stehen in denselben bei gewöhnlicher Temperatur wird aber rasch Kupfer aufgelöst, welches beim Genuß solcher Speisen sehr schädlich wirken kann*). Während in kleineren Dosen Kupfer in seinen Verbindungen medicinisch angewendet wird und bei Krampfzufällen, Nervenkrankheiten, veralteten bösartigen Geschwüren gute Dienste leistet, so wirkt dasselbe in größeren Dosen als Gift, indem es Darmentzündung veranlaßt, die Functionen des Nervensystems in Unordnung bringt und den Tod herbeiführen kann. Auch die Hüttenarbeiter**) haben mehr oder weniger von dem Staub bei Verarbeitung des Kupfers zu leiden; in milderer Form zeigt sich die sogenannte Kupferkolik, in heftigerer die Kupferkrankheit. Im Vergleich zum Blei ist das Kupfer jedoch weit weniger für die Hüttenarbeiter schädlich.

Als Gegenmittel bei Kupfervergiftungen wendet man nach Orfila und Buchener Eiweiß, Honig und Zuckersaft, am besten ersteres an, welches sich mit dem Kupferoxyd zu einer weißbläulichen unlöslichen Masse vereinigt und dann rasch durch Erbrechen aus dem Magen entfernt werden muß, weil das Albuminat sowohl im Ueberschuß des Kupfersalzes, als auch des Eiweißes löslich ist und in diesem Zustande noch ferner giftig wirkt. In Zucker und ähnlichen Stoffen ist das Kupferalbuminat unlöslich und kann durch vorsichtige Anwendung von Schwefelalkalien unschädlich gemacht werden. Kleber und Milch in großen Mengen genossen wirken ähnlich. Nach Edward wendet man 15 bis 20 Gran Eisenfeilspäne in Honig an, wodurch das Kupferoxyd in unlösliches Metall oder Oxydulsalz verwandelt werden soll; dieses Mittel steht jedoch der Wirkung des Eiweißes an Schnelligkeit und Sicherheit nach. Braconnot empfiehlt zu gleichem Zwecke pectinsaure Salze, welche Kupferoxydsalzlösungen coaguliren, nur sind sie nicht so schnell als erstere Mittel zur Hand. Von der Erkennung einer Kupfervergiftung später.

Prüfung des Kupfers. Auflösen in nicht zu concentrirter reiner Salpetersäure und Prüfung eines rückständigen weißen Pulvers auf Zinn, Antimon und Arsen, letzteres als Arsensäure mit Antimon- und Zinnoxyd verbunden. Man schmilzt im Silbertiegel mit Natronhydrat, weicht mit Wasser auf, fügt $\frac{1}{3}$ Weingeist hinzu, filtrirt das unlösliche antimonsaure Natron ab, wäscht mit schwachem Weingeist, dem einige Tropfen Sodalösung zugesetzt, aus, löst den Rückstand in Salzsäure und fällt mittelst Schwefelwasserstoffs orangerothes Schwefelantimon; aus dem Filtrat scheidet man durch Schwefelwasserstoff geschwefeltes Zinn und Arsen aus, erhitzt die getrockneten Schwefelmetalle im Wasserstoffstrom und fängt das verflüchtigte Schwefelarsen in Ammoniak auf, während Schwefelzinn zurückbleibt. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fällt Schwefelarsen nieder. Sämmtliche Niederschläge können vor dem Löthrohr weiter probirt werden. Der Rückstand von der ursprünglichen salpetersauren Lösung kann aber auch noch andere Bestandtheile enthalten (s. quant. Analyse des Gaarkupfers später). — Salzsäure erzeugt in der salpetersauren Lösung eine weiße Trübung von Silber, Schwefelsäure von Blei, Wasser von Wismuth, Chlorbarium von Schwefel, molybdänsaures Ammoniak von Phosphorsäure. — Abdampfen der salpetersauren Lösung, Wiederaufnehmen mit Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Digestion der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium zur Ausziehung von Arsen, Fällung desselben als Schwefelmetall durch Säuren, Ausziehen des Schwefelarsens, wenn dasselbe noch Schwefelantimon und Schwefelzinn enthalten sollte, durch Digestion mit einer concentrirten Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak, Behandeln des Rückstandes mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalis, wobei Zinn in Lösung geht, Schwefelantimon aber zurückbleibt und mittelst des Löthrohrs erkannt werden kann; Fällung von Zinn durch Zink als schwarzes Pulver aus der Lösung, Auflösen desselben in Salzsäure und Zusatz von Quecksilberchlorid, wobei eine weiße oder graue Fällung erfolgt.

Nach einer anderen Methode kann man die Schwefelungen des Arsens, Antimons und Zinns mit dem Vierfachen eines Gemenges von gleichen Theilen Soda und salpetersaurem Natron im Porzellantiegel schmelzen, aus der Schmelze mittelst heißen Wassers arsensaures Natron ausziehen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Austreibung aller salpetrigen Säure kochen, dann zur Umwandlung der Arsensäure in arsenige mit schwefliger Säure kochen und nachdem der Geruch nach letzterer verschwunden, mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen fällen. Der Rückstand wird zur Ausziehung des Zinnoxyds aus dem darin unlöslichen antimonsauren Natron mit Natronlauge gekocht, diese mit Salzsäure übersättigt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Das durch Kochen in Salzsäure gelöste rückständige antimonsaure Natron wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Schwefelantimon ausfällt. Alle

*) Bischof, Das Kupfer. 1865, S. 55.

**) Bischof l. c. S. 56; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1848, S. 777; Brockmann, Metallurgische Krankheiten des Oberharzes; Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauche von Speisegeräthschaften: Erdmann's Journ. 1833, I. 254; [Be]rliner Handels-, Industr.- u. Gewerbebl. II. 183.

drei Schwefelmetalle kann man vor dem Löthrohr weiter prüfen.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage giebt bei Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium eine schmutzig weiße Fällung von Eisen und Zink, welche in Salzsäure gelöst bei Zusatz von Ammoniak einen Eisenniederschlag erzeugt, während im ammoniakalischen Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff gefunden werden kann.

Anwendung. Ausgezeichnete Eigenschaften, große Festigkeit, Dehnbarkeit, Geschmeidigkeit, Härte, schwere Oxydirbarkeit an der Luft und sein hoher Schmelzpunkt machen das Kupfer zu den vielfachsten Verwendungen fähig, sowohl auf mechanischem (Blech, Draht, Röhren*), Münzen) als auch auf chemischem Wege (zu einer großen Anzahl von Legirungen, Salzen ꝛc., von deren hauptsächlichsten im Nachstehenden die Rede sein soll). Zu Gußwaaren ist dasselbe weniger geeignet, weil es in den Formen steigt und blasige Güsse giebt (S. 1046). $^1/_2$ Proc. Zink dem geschmolzenen Kupfer eingerührt, benimmt ihm, wie bemerkt, diese üblen Eigenschaften und giebt dichte, glatte, gut streckbare Güsse. — In der analytischen Chemie dient dasselbe z. B. zur Unterscheidung von Wolfram- und Molybdänsäure, welche erstere in salzsaurer Lösung damit bei Luftabschluß geschüttelt, blaugefärbtes wolframsaures Wolframoxyd, letztere eine rothe Lösung von Molybdänchlorid giebt.

Ueberzüge auf dem Kupfer und dessen Legirungen. Nicht selten überzieht man die Oberfläche des Kupfers und seiner Legirungen mit fremden Stoffen, um sie gegen Oxydation zu schützen oder ihnen ein anderes Oberflächenansehen zu geben (Bischoff l. c. S. 108). Dies kann durch folgende Operationen geschehen:

1) Durch Firnissen (Bd. II. S. 1126). Man löst gewöhnlich Schellack (Stocklack, Körnerlack) mit oder ohne Zusatz von Benzoe, Copal, Elemi, Mastix, Sandarak ꝛc. in Weingeist und fügt zur Herstellung einer goldähnlichen Farbe (Goldfirniß) Gummigutti, Aloe, Curcuma, Drachenblut, Safran, Anilingelb, Garancin ꝛc. in Alkohol aufgelöst hinzu. Sämmtliche Farbstoffe, außer Garancin und Anilingelb, werden mit der Zeit am Lichte gebleicht. Die gut gebeizten Bronze- oder Messingwaaren werden auf einem Ofen über Handwärme erhitzt, einige Mal mit dem Firniß überstrichen, dann auf dem Ofen schnell getrocknet. Auch streicht man wohl die Waaren kalt an, verdampft den Spiritus durch Erhitzen und streicht die schadhaften Stellen nach. Farbloser Spirituslack entsteht durch Auflösen von gebleichtem Schellack in Alkohol. Gefärbte Lacke erhält man durch Zusammenreiben von Spirituslack mit Farbstoffen (z. B. Cochenille in Ammoniak gelöst, Curcuma, Pariser Blau ꝛc.). Nachdem das Pariser Blau mit dem Firniß zerrieben, muß der Weingeist so weit abdestillirt werden, daß die blaue Farbe suspendirt bleibt. Das Harz wird zur besseren Zertheilung mit gestoßenem Glase vermengt und in der Kälte oder im Wasserbade mit Alkohol behandelt. Solche Goldlackfirnisse*) werden z. B. auf folgende Weise erhalten: Man löst 12 Loth Schellack, $^1/_2$ Loth Drachenblut, $^1/_2$ Loth Gummigutti in 32 Loth Weingeist von 92° Tr. und filtrirt kalt. — 2 Loth Körnerlack, 4 Loth Sandarak, 4 Loth Elemi, 2 Loth Drachenblut, 1 $^1/_2$ Loth Gummigutti und 12 Gran Safran werden mit 4 bis 6 Loth gepulvertem Glas gemengt, mit 1 $^1/_2$ Pfd. Alkohol digerirt und filtrirt. — 1 Th. bestes französisches Garancin wird in 3 Th. Alkohol von 90° Tr. 12 Stunden digerirt, ausgepreßt, filtrirt, mit etwas concentrirter Safrantinctur versetzt und dieses Gemisch zu einer weingeistigen Schellacklösung hinzugefügt, nachdem dieselbe zur Syrupsdicke verdunstet.

Seltener als die angeführten spirituösen Firnisse wendet man fette an, welche zwar weniger bequem sich auftragen lassen und langsamer trocknen, dagegen härtere, dauerhaftere und glänzendere Ueberzüge geben. Dieselben werden meist aus Copal, Bernstein und Colophonium, seltener bei Zusatz von Schellack und Sandarak bereitet. Die obigen gelb färbenden Farbstoffe werden in Terpentinöl aufgelöst hinzugethan.

Ein die Verzinnung in Kupfergefäßen einigermaßen ersetzender Ueberzug wird erhalten, wenn man 3 Loth Copal in einem irdenen Gefäße über gelindem Feuer schmilzt, 16 Loth Terpentinöl hinzufügt, das bedeckte Gefäß einige Zeit vorsichtig erhitzt, damit sich die Dämpfe nicht entzünden, dann 24 Loth dicken kochenden Leinölfirniß hinzugießt, gut umrührt und durch Leinen seiht. Auf das erwärmte Gefäß von Kupfer oder Messing trägt man wiederholt, wenn der vorhergehende Anstrich trocken geworden, den Firniß auf und erhitzt zuletzt bis zum Rauchen und Bräunen desselben, wodurch er härter und dauerhafter wird. Der Lack darf nicht mehr an den Fingern kleben. Nach einer anderen Vorschrift nimmt man 8 Copal, 10 Terpentin und 24 kochendes Leinöl.

2) Bronziren**). Dieses bezweckt im Allgemeinen, Gegenständen aus dem verschiedensten Materiale (Metall, Legirungen, Holz, Gips ꝛc.) ein bronzeähnliches Ansehen oder einen das Rosten, Anlaufen ꝛc. verhindernden Ueberzug zu geben, und zwar entweder eine gelbe oder gelblich röthliche metallisch glänzende Oberfläche (s. unten c) mittelst Musivgoldes (s. Schwefelzinn) oder Bronzepulvern (s. Legirungen von Kupfer und Zink), oder ein mehr gelbbräunliches bis schwarzes, unvollkommen glänzendes Aeußere, der durch Einwirkung der Luft matt und dunkel gewordenen Bronze mehr oder weniger gleichend (s.

---

*) Karmarsch, Mech. Technologie. 1866, I. 169, 222, 227; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung. 1866, S. 368, 394; Kupferwalzwerk in den Zeichnungen des Vereins Hütte. 1864, Nr. 3; Fabrikation von Zündhütchenblech in Dingler's Journ. 164, 94.

*) Goldlackfirnisse: Bischoff l. c. S. 112; Dammer, Techn.-chem. Recepte. 1863, 1. Bd.

**) Ueber Antikbronze: Bischoff l. c. S. 113; Magnus in Dingler's Journ. 162, 173, 313, 370; Weber im Polyt. Notizbl. 1864, 237; Dullo im Polyt. Centralbl. 1864, 1590. — Ueber Bronziren: Karmarsch, Mechanische Technologie. 1866, I. 484; Dammer, Techn.-chem. Recepte. 1863. I. 144; Liebig, Poggend. ꝛc. Handwörterbuch. 1859, II. 507; Prechtl, Techn. Encykl. 2. Suppl. 1859, S. 106.

unten a), oder eine grüne Farbe (s. unten b), wie sie Gegenstände aus Bronze durch vieljährige Einwirkung der Atmosphäre erhalten haben. Werden nämlich Bronzegegenstände, z. B. Statuen, längere Zeit dem Einfluß der Luft ausgesetzt, so erhalten sie einen dünnen blaugrünen Ueberzug von kohlensaurem Kupferoxyd (Aerugo nobilis, edler Rost, Antikbronze, Patina antiqua, Verde antico, welcher letztere Ausdruck einen antiken weißen Marmor bezeichnet, der von dunkelgrünem Serpentin geadert ist). Besonders schön zeigen diese Patina alle Bildsäulen, welche vielleicht Jahrhunderte in feuchter Erde gelegen haben, wo dann ihr Inneres zuweilen in sprödes, brüchiges krystallinisches Kupferoxydul verwandelt ist. Letzteres scheint überall zuerst zu entstehen, sich höher zu oxydiren und dann Kohlensäure aufzunehmen. Man ist zwar im Stande, die Entstehung dieser Antikbronze zu beschleunigen, aber nur auf Kosten der Schönheit. Es ist in der Neuzeit mehrfach die Erfahrung gemacht, daß Bronzestatuen entweder alsbald schwarz werden, oder wenn sie grün geworden, diese Farbe allmälig in Schwarz oder Dunkelbraun übergeht (London, Berlin ꝛc.). Man hat den Grund davon in einer verschiedenen Zusammensetzung solcher Bronzen gesucht. Eine in Berlin zusammengetretene Commission, mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt, hat als Resultat erhalten, daß Bronze von der verschiedensten Zusammensetzung den schön grünen Ueberzug erhalten kann, und daß das Schwarzwerden wohl nur in Folge des Rauches schwefelhaltiger Braun- und Steinkohlen in großen Städten stattfindet. Hierfür spricht der Umstand, daß z. B. in London alle Bronzestatuen schwarz aussehen, während die entfernt von der Stadt in Gärten aufgestellten grün geworden sind. Die Statue des großen Kurfürsten in Berlin, bisher schön grün, wird jetzt auffallend dunkler, vielleicht in Folge in ihrer Nähe entstandener Fabriken. Noch nicht aufgeklärt ist die Thatsache, daß, während die genannte Statue grün geworden, die an dessen Postamente befindlichen Sclaven, so weit Menschen sich erinnern, eine schwarzbraune Farbe besessen haben, und doch weicht ihre Zusammensetzung von jener des Kurfürsten nur wenig ab (sie enthält 1 Proc. Zink und 2 Proc. Blei mehr). Pariser Sachverständige machen im Widerspruche hiermit die Entstehung der Patina von der Zusammensetzung der Bronze abhängig; viel Zink, wenig Blei und kein Zinn soll das Patiniren befördern, sowie besonders die Herstellung einer sehr reinen Oberfläche.

Gegenständen aus Kupfer, Messing, Bronze ꝛc. sucht man zuweilen absichtlich bald eine schwarze oder braune Farbe zu geben, bald eine grüne, der Antikbronze ähnliche:

a) Schwarze und braune Ueberzüge bestehen entweder aus Kupferoxyd, Oxydul oder Schwefelkupfer.

α) Ueberzüge von oxydirtem Kupfer. Kupferne und bronzene Medaillen können bronzirt werden: Durch bloßes Erhitzen in einer Spiritusflamme und Bürsten mit Graphit. — Auflösen von 2 Th. Grünspan und 1 Th. Salmiak in Essig, Kochen, Abschäumen, Verdünnen mit Wasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht, Aufgießen der siedenden Lösung auf die Medaillen, Erhitzen derselben, ohne daß sie sich berühren, in einer Schale zum Sieden, Herausnehmen, wenn sie die erwünschte rothbraune Farbe zeigen, Abspülen und Trocknen; zu concentrirte Lösungen und zu langes Sieden sind zu vermeiden.

Nach dem in der Pariser Münze üblichen Verfahren rührt man 1 Pfd. Grünspanpulver und $30^3/_4$ Loth Salmiak mit Essig zu einem Teig an, erhitzt eine eigroße Partie dieser Masse in einem kupfernen Kessel mit zwei Maß Wasser 20 Minuten lang, gießt die Lösung ab in einen kupfernen Kessel, in welchem auf einer Unterlage von weißem Holz oder Glas die Medaillen liegen, ohne daß sie sich oder den Kupferkessel berühren, und kocht $^1/_4$ Stunde. — Bestreichen der Medaillen mit einer heißen Auflösung von 2 Salmiak, 1 Kochsalz, 1 Salpeter und 1 Ammoniak in 96 Th. Essig. — Abwaschen der Medaillen mit heißer Salmiaklösung, Einlegen in eine verdünnte Lösung von 2 Grünspan, 1 Salmiak und 6 Essig während 12 Stunden, Waschen und Trocknen. — Reiben der Medaillen mit einer weichen Bürste oder einem Leinwandläppchen mit einer Auflösung von $1^1/_2$ Loth Salmiak, $1^1/_2$ Quentchen Kleesalz in einem Liter Essig, bis die Stelle trocken geworden. — Kupferne Gefäße erhalten nach dem Abschleifen mit Bimsstein und Wasser eine rothbraune Bronzirung, wenn man einen zarten Brei von 4 Th. Grünspan, 4 Th. Kolkothar, 1 Th. Hornraspelspänen und etwas Essig aufträgt, die Stücke so lange über Steinkohlenfeuer hält, bis der Ueberzug trocken und schwarz geworden, sie dann abwäscht und trocknet. Man nimmt auch wohl Kolkotharbrei allein. — Messing und Kupfer werden für optische Zwecke auf folgende Weise geschwärzt. Eintauchen der gut gereinigten handwarmen Gegenstände in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit freier Säure, Abbrennen über Kohlenfeuer, Reiben mit Läppchen, Wiederholen des Eintauchens ꝛc. bis zum Eintritt der erwünschten Schwärze und Abreiben mit Baumöl; oder Eintauchen in rothe rauchende Salpetersäure, Abrauchen, Glühen, Reiben in noch heißem Zustande mit Fließpapier und Wachs und dann stark mit einem wollenen Lappen. — Um bronzenen Statuen vor der Aufstellung statt des grellen Metallglanzes die durch längeres Stehen im Wetter sich bildende mattbräunliche Farbe zu geben, reibt man sie mittelst einer weichen Bürste mit einer Auflösung von 4 Salmiak und 1 Kleesalz in 210 Essig bis zum Trockenwerden und wiederholt diese Operation mehrere Male im Sonnenschein oder in einem mäßig geheizten Zimmer.

Wendet man statt der obigen salpetersauren Kupferoxydlösung eine gleiche Wismuthlösung an, so erscheint der Gegenstand statt schwarz tief braun. Man kann aber leicht eine dunkelschwarze Farbe erhalten, wenn man den mit Kupfer- oder Wismuthlösung in vorhinniger Weise behandelten Gegenstand $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang über ein Gefäß legt, welches concentrirte Schwefelleberlösung mit etwas Salzsäure enthält.

Eine braune feuerfeste Bronzirung auf Kupfer und Messing erfolgt nach Dienst, wenn man den Gegenstand 2 bis 3 Minuten lang mit einer Auflösung von 1 krystallisirtem Grünspan und 1 Sal-

miak in 256 Wasser bestreicht, über ein nicht zu starkes Kohlenfeuer hält, bis die grüne Farbe mit Kupferfarbe anläuft, dann mit einer schwächeren Flüssigkeit bestreicht, welche jene Salze in 600 Th. Wasser in Auflösung enthält, erwärmt und diese Operationen so oft (10 bis 20 Mal und mehr) wiederholt, bis die anfangs olivengrüne Farbe in gleichmäßiges Braun übergegangen ist. Während der Arbeit entstehende Flecke reibt man mit Ziegelmehl ab.

β) Ueberzug von Schwefelkupfer. Für Kupfer und Messing: Einhängen des gereinigten Gegenstandes in eine siedende Lösung von 1 Th. Schlippe'schem Salz (I. 632) in 12 Th. Wasser, ohne daß die Gegenstände einander oder den Boden der Porzellanschale berühren, Abspülen und Trocknen mit einem Leinentuche. — Amalgamiren durch Bestreichen mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wiederholtes Bestreichen mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schlippe'schem Salz. — Auftragen eines Breies aus 2 Grünspan, 2 Zinnober, 5 Salmiak, 5 Alaun und Essig, langsames Erhitzen über Kohlenfeuer, Abwaschen der Kruste und Wiederholen der Operation.

b) Grüne Ueberzüge (Patina). In sehr verdünnten Essig eingetauchte Bronzewaaren werden Wochen lang einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt. — Betupfen (nicht Bestreichen) des Gegenstandes (Statuen 2c.) mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd unter Zusatz von Kochsalz, Abbürsten, Betupfen mit einer Lösung von 1 Kleesalz, $4\frac{1}{2}$ Salmiak und $94\frac{1}{2}$ Essig, Abbürsten und öfteres Wiederholen der Operation, wo dann der Gegenstand nach acht Tagen mit einer grünbraunen Patina bedeckt ist. — Wiederholtes Aufstreichen einer Lösung von 1 Salmiak, 3 Weinstein, 6 Kochsalz in 12 heißem Wasser, Zusatz von 8 Th. salpetersaurer Kupferoxydlösung von 1,1 spec. Gew. — Aufstellen von Messing während mehrerer Wochen in einem Maischbottich, indem man dasselbe in der ersten Woche täglich ein Mal, später wöchentlich zwei Mal in verdünnten Essig taucht. Sämmtliche Ueberzüge erhalten einen schönen Glanz, wenn man sie erhitzt und mit einer steifen Bürste mit Wachs einreibt, wobei aber das Wachs nur wegraucht, nicht verbrennt.

Grüne Bronze auf Messing entsteht, wenn man zu einer Lösung von 8 Th. Kupfer in 16 Th. Salpetersäure von 1,26 bis 1,30 spec. Gew. 160 Th. Essig, 3 Th. Salmiak und 6 Th. Hirschhorngeist setzt, die Mischung einige Tage leicht verstopft an einem warmen Orte stehen läßt, die Gegenstände damit bestreicht, in der Wärme trocknen läßt, Leinöl dünn aufträgt und in gelinder Wärme trocknet. — Ein der Antikbronze ähnlicher Anstrich für Messing erfolgt durch Mischen von Indig, Berlinerblau, Mineralgelb und Grünspan, nachdem jede Farbe einzeln mit Leinölfirniß abgerieben, in solchem Verhältniß, daß der gewünschte Ton entsteht. Man streicht die Farbe mittelst eines Pinsels 2 bis 3 Mal auf. Trägt man mittelst einer mit Leinöl benetzten Fingerspitze rothes oder gelbes Bronzepulver auf beliebige Stellen des grünen Gegenstandes auf, so erhält er das Ansehen, als ob in Folge einer Abreibung die Metallfarbe hervorschimmere.

c) Farbige Ueberzüge. Irisirende Ueberzüge*) entstehen durch sogenannte Metallochromie, Galvanochromie, wenn man die beiden aus Platin bestehenden Polplatten einer mehrzelligen Batterie (Bd. II. S. 1149) in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder in ein Mangansalz (1 schwefelsaures Manganoxydul-Kali in 12 Wasser, 1 Chlormangan in 8 Wasser, 1 essigsaures Manganoxydul in 15 Wasser) eintaucht, wo sich dann der positive Pol mit einer Schicht von Blei- oder Mangansuperoxyd bedeckt, welche die schönsten Farben (Nobili's Farbenringe) zeigt, z. B. Chlormangan und essigsaures Bleioxyd concentrische Ringe von Purpur, Grün, Goldgelb und Blau, hippursaures Manganoxydul goldgelbe, dann purpurne Ueberzüge. Diese Ueberzüge lassen sich ohne Schwierigkeit auch auf mit dem positiven Pol in Verbindung gebrachtem Platinblech oder Gold hervorbringen, nicht aber auf Messing, wozu es einer Lösung von Bleioxyd in Kali bedarf. Diese erhält man durch Kochen von gepulverter Glätte in einer Kalilösung von 18 bis 22° B., Klärenlassen und Aufbewahren in einem gut verschlossenen Gefäß. Man thut die Lösung in ein mit dem negativen Pol von zwei ziemlich großen Daniell'schen Elementen (II. 1149) verbundenes Messing- oder Bleigefäß, bringt in dasselbe, ohne daß es jedoch davon berührt wird, den Gegenstand (messingene Tischglocken, Gardinenhalter 2c.) und verbindet diesen mit dem positiven Pol, worauf alsbald der Ueberzug erscheint. Bei Anwendung eines Porzellangefäßes muß als negativer Pol ein Platinblech benutzt werden. Bei zu starkem Strom wird der Ueberzug mißfarben und am negativen Pol setzt sich Blei ab. Der Flüssigkeit muß zuweilen Bleiglätte zugesetzt werden, weil sonst das Bleisuperoxyd vom Kali wieder weggelöst wird. Damit sich große Gegenstände gut färben, taucht man erst einen kleinen Theil ein und in dem Maße, als er sich färbt, das Uebrige. Auch verbindet man größere Sachen an mehreren Stellen mit dem positiven Pole und läßt den negativen in mehrere Drähte auslaufen.

Um Messingknöpfe mit einem einfarbigen Ueberzug zu versehen, legt man sie auf hakenartige Träger von Kupferdraht, hängt diese an einen gemeinschaftlichen, mit dem positiven Pol versehenen Kupferdraht, taucht sie in das Bad von Bleioxydkali oder essigsaurem Manganoxydul und nähert den negativen Pol in Gestalt eines Platindrahts den Knöpfen nach einander, welche dann in 4 bis 6 Secunden einen Ueberzug erhalten (oxydirte Knöpfe). Nach dem Abspülen werden sie mit Leinwand getrocknet und in einem Muffelofen stark geglüht, wodurch die Farbe lebhafter wird. — Goldgelb färbt sich Messing, wenn man ein blankpolirtes reines Stück in eine verdünnte Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd ohne jede Spur freier Säure bei mittlerer Temperatur nur auf einige Augenblicke eintaucht; mattirt und grünlichgrau bronzirt durch mehrmaliges Bestreichen mit einer sehr ver-

*) Böttcher in Beiträgen z. Physik u. Chem. Heft 2, S. 55; Bischoff l. c. S. 119.

dünnten Lösung von Kupferchlorid; schön violett dadurch, daß man es blank polirt, gleichmäßig so stark erhitzt, als man es eben noch, ohne sich zu verbrennen, handhaben kann, und schnell und möglichst gleichförmig mit einer Lösung von officinellem Chlorantimon mittelst eines schwach ausgedrückten Baumwollenbäuschchens überstreicht. — Man giebt dem Kupfer und Messing dadurch eine goldähnliche Bronze, daß man sie mit einem Gemenge von 1 Th. Musivgold und 4 Th. feingeschlämmter Knochenasche oder Kreide mit einem angefeuchteten Leinwandbäuschchen einreibt. Auch überstreicht man den Gegenstand mit Leinölfirniß, und wenn derselbe so weit getrocknet ist, daß er nur noch wenig klebt, wird Bronzepulver mittelst eines Pinsels aufgetragen oder aus einem Staubbeutel aufgestreut und mit einem Leinwandbäuschchen gut eingerieben (das Aufblicken), nachher getrocknet. Auch reibt man das Bronzepulver wohl gleich mit dem Firniß zusammen und trägt das Gemenge mit einem Pinsel auf. — Moiré auf Messing entsteht, wenn man dasselbe in einer Auflösung von 1 Pfd. Kupfervitriol in 2 Pfd. Wasser kocht, in welchem sich einige kleine Eisennägel befinden. Sollten sich keine Reflexe zeigen, so braucht man die Oberfläche nur mit ein wenig Harz- oder Wachsfirniß gelinde zu reiben. Gewöhnliche Anstriche haften auf dem Messing nicht und blättern bei der geringsten Erschütterung ab (Polyt. Centralbl. 1862, S. 224).

3) Durch Metallüberzüge*), welche entweder gegen Oxydation schützen (z. B. Zinn) oder der Oberfläche ein schöneres Ansehen geben sollen. Hierbei können nachfolgende Methoden zur Anwendung kommen:

a) Plattiren**), Belegen einer Metallfläche mit einer dünnen, fest anhaftenden Platte eines anderen Metalles (Gold, Silber, Platin). Mit reinen Oberflächen zusammengelegt, erleiden die Platten schon bei schwacher Glühhitze eine Art Schweißung und verbinden sich durch Hämmern, Walzen oder Streichen so fest mit einander, als wären sie zusammengelöthet. Am häufigsten wendet man Silberplattirung, 1742 von Bolsover in Sheffield erfunden, für Kupfer, Messing und Neusilber an. Feinstes Kupfer wird in Platten von $^3/_8$ Zoll Stärke und etwa 20 Pfd. Gewicht einige Mal nach jedesmaligem Schaben gewalzt, eine rauhgeschabte Platte Feinsilber, welche an den Rändern etwas übergreift, darauf gelegt, beide Platten mit Drähten fest an einander geheftet, eine wäßrige Boraxlösung in die Fugen gegossen oder gestrichen, die Platten in einem Flammofen oder auf Kohlenfeuer zum lebhaften Glühen erhitzt, mit einem Polirstahl gestrichen und unter wiederholtem Ausglühen bis zur erforderlichen Dicke ausgewalzt. Die Dicke der Silberplatte richtet sich nach der Stärke der verlangten Plattirung, ist gewöhnlich gesetzlich controlirt und beträgt z. B. bei feinen Waaren $^1/_{10}$, bei Hausgeräthen $^1/_{12}$ und bei Knöpfen und Pferdegeschirr $^1/_{70}$ des Kupfergewichts. Das Silber haftet noch besser, wenn man vor dem Auflegen desselben das Kupfer mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestreicht. Das Ausglühen geschieht auch wohl in dicht schließenden Kupferkapseln. Messingene Platten zu Pferdegeschirr werden zuerst verzinnt, Silberplatten darauf mit Draht befestigt, Colophonium und Salmiak dazwischen gestreut und über schwachem Feuer bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. — Silberplattirter Kupferdraht (unechter Silberdraht, Lyonischer oder Leonischer Tressendraht), 0,072 bis 0,0045 Zoll stark, wird für eine stärkere Plattirung dadurch hergestellt, daß man über einen blanken Kupfercylinder eine glühende Röhre aus Silberblech schiebt, deren Fugen nur mittelst eines Polirstahls fest zusammengerieben werden, den Stab erhitzt, das Silber mit einem Polirstahl oder Blutstein in der Glühhitze fest anreibt, mehrmals glühend walzt und zur erforderlichen Feine auszieht. Behuf schwächerer Versilberung belegt man mit einer Feile rauh gemachte Kupfercylinder glühend mit Blattsilber, drückt dieses mit dem Polirstahl an, zieht den Draht noch glühend durch die ersten Löcher des Zieheisens, dann kalt durch die übrigen, nachdem er vorher mit Wachs bestrichen. Je nach der gewünschten Stärke der Versilberung bringt man auf diese Weise 6 bis 8 Blätter, für stärkere bis 30 Blätter nach einander auf, indem man in letzterem Falle jedes Mal 4 bis 6 Blätter zu gleicher Zeit auflegt. Ist der Draht hart geworden, so wird er ausgeglüht, gebeizt und getrocknet, dann wieder gezogen. Den feinsten Draht darf man indeß nicht ausglühen, sondern man wickelt ihn auf eine Spule von Kupferblech, die innen durch entzündete Späne oder einen eingesetzten schwach glühenden Eisencylinder erwärmt wird. Der Draht kommt entweder auf Spulen gewickelt (gezogenes Silber) oder in Ringen (Paternosterdraht) in den Handel. Der Silberüberzug sollte wenigstens $^1/_{30}$ vom Gewichte des Ganzen betragen, um hinreichende Dauerhaftigkeit zu besitzen, ist aber häufig geringer.

Zur Entsilberung silberüberzogener Kupferabfälle bewegt man dieselben nach Stölzel in einem Eisenblechsiebe in einem Gemisch von englischer Schwefelsäure mit 5 Proc. Natronsalpeter, welches in einem Gefäße aus Gußeisen oder Steinzeug auf 100° C. erhitzt wird, auf und nieder und fällt aus der entstandenen Lösung das Silber durch Kochsalz.

Goldplattirung kommt für Platten seltener vor, als für Drähte (unechter Golddraht, Leonischer oder Lyonischer Tressendraht), welche auf gleiche Weise angefertigt werden, wie versilberte Drähte. Da bei deren Abnutzung eine häßliche kupferrothe Farbe zum Vorschein kommt, so werden die Drähte zweckmäßig erst mit Silberblättern, dann mit Goldplättchen versehen. Auch bestreicht man das Kupfer wohl vor dem Plattiren mit einer Chlorgoldlösung. Echter Golddraht besteht aus goldplattirtem Silberdraht mit $^1/_{130}$ bis $^1/_{30}$ Gold vom Gewichte des Silbers, auf den feinsten Drähten $^1/_{25000}$ bis $^1/_{6000}$ Millimeter dick aufliegend. Die feinsten Drähte haben kaum über 0,04 Millimeter Dicke.

Sowohl bei den Silber- als Golddrähten werden die runden Stangen von 0,025 bis 0,050 Meter

*) Karmarsch, Mechanische Technologie 1866, Bd. I. Cap. 5, S. 421 ff.

**) Ibid. S. 170.

Durchmesser und 0,5 bis 0,7 Meter Länge mittelst großer Schleppzangen (grober Drahtzug) bis auf 6 bis 8 Millimeter Dicke ausgezogen, dann auf einem starken Scheibenzug (Abführtisch) bis auf 2 bis $1\frac{1}{2}$ Millimeter verfeinert und sodann auf einer gewöhnlichen Ziehscheibe (II. 315) völlig feingezogen. Der Leonische Draht kommt auch ausgewalzt (Lahn, Plätt, Plasch), spiralförmig aufgewunden, in Flittern 2c. in den Handel. Man hat berechnet, daß sich bei dieser Drahtfabrikation eine Kupferstange von 6 Fuß Länge bis auf 38 deutsche Meilen ausdehnt.

Zuweilen wird plattirtes Blech zu feinen, gemusterten Westen- und Hemdenknöpfen verarbeitet. Seit Anwendung der galvanischen Versilberung und Vergoldung hat das Plattiren sehr an Wichtigkeit verloren.

Statt der theuren Platingefäße für chemische Zwecke wendet man neuerdings wohl solche aus mit Platin plattirtem Kupfer an. Nach Bromeis wird eine zwei bis drei Linien dicke, schwachgeglühte, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizte, mit reinem geschlämmten Sand gescheuerte, mit Wasser abgespülte Kupferplatte noch feucht mit sehr feinzerriebenem, mit destillirtem Wasser ausgekochtem Platinschwamm fein bepudert, getrocknet, noch zwei bis fünf dünne Platinfolien aufgelegt, deren letzte über den Rand greift, und das Ganze mit dünnem, durch Glühen schwach oxydirtem Kupferblech, welches an den Rändern dicht anschließt, umgeben. Man läßt das Blech bei mäßigem Druck zwei bis drei Mal durchs Walzwerk gehen, erhitzt rasch zum Rothglühen, walzt bis zur doppelten Länge aus, wobei die Kupferumhüllung meist abspringt, glüht nochmals schwach und streckt nöthigenfalls unter wiederholtem Glühen bis zur erforderlichen Dicke aus. Auch kann man das Kupfer vorher durch Aufreiben eines Gemenges von 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. Weinstein, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. geschlämmter Kreide mit einem nassen Korke versilbern, abspülen, vorsichtig trocknen, mit Platinfolien belegen und, wie vorhin angegeben, auswalzen. Von Sy und Wagner*) in Berlin werden platinplattirte Kupferschalen hergestellt, welche statt der ganz platinen angewendet werden können und etwa $\frac{1}{6}$ derselben kosten. Man kann in solchen Schalen Säuren Wochen lang aufbewahren, ohne daß Kupfer aufgelöst wird, sogar concentrirte Schwefelsäure darin abdampfen, ohne daß sich der Zusammenhang zwischen Platin und Kupfer lockert und Kupfer aufgelöst wird.

b) Ueberzüge auf trocknem oder auf heißem Wege. Behuf Feuervergoldung mit Goldamalgam (II. 1507) werden kupferne 2c. Gegenstände gut gereinigt, durch Eintauchen in eine Mischung von 360 Salpetersäure, 120 Schwefelsäure und 1 Kochsalz matt gebeizt, noch einen Augenblick in eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (Quickwasser) gethan, mit einer kleinen verquickten messingenen Kratzbürste Goldamalgam gleichmäßig aufgetragen, abgespült, getrocknet und das Quecksilber unter einem gut ziehenden Kamine weggeraucht. Nöthigenfalls wiederholt man das Eintauchen in Quickwasser und das Auftragen von Amalgam noch mehrmals. Zur Erhöhung der Farbe überstreicht man die Waare mit Glühwachs (16 Wachs, $1\frac{1}{2}$ Bolus, 1 Grünspan, 1 Alaun), erhitzt über Kohlenfeuer bis zum Verbrennen desselben, löscht in Wasser ab, bürstet mit Weinsteinwasser, trocknet und polirt mit dem Glättstahl. Statt des Glühwachses kann man auch mit Porzellanerde vermischte Kupferseife (stearinsaures Kupferoxyd) anwenden, indem es nur darauf ankommt, aus dem Kupferoxyd durch organische Stoffe (Wachs, Essigsäure des Grünspans, Stearinsäure) Kupfer zu reduciren, welches sich mit dem Gold zu rother Karatirung vereinigt. Die anderen Zusätze dienen zur Verdünnung. Das Goldamalgam wird dadurch erhalten, daß man zerschnittenes dünnes Goldblech in einem mit Kreide ausgeriebenen hessischen Tiegel über Kohlenfeuer schwach rothglühend macht, das Achtfache reines erwärmtes Quecksilber hinzufügt, einige Minuten in der Hitze mit einem Eisenstab umrührt, in kaltes Wasser ausgießt und das unter Wasser geknetete Amalgam durch Sämischleder preßt.

Zur Unterscheidung der Feuervergoldung von der galvanischen werden die Gegenstände in gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die dabei sich ablösenden Goldplättchen sind bei der galvanischen Vergoldung auf beiden Seiten lebhaft goldgelb und erscheinen im durchgehenden Lichte zusammenhängend, bei der Feuervergoldung sind sie auf der Innenseite mehr oder weniger dunkelbraunroth gefärbt und im durchgehenden Lichte erscheinen sie durchlöchert.

Um vergoldete Gegenstände zu entgolden, bestreicht man dieselben mit einem Brei aus 2 Th. Schwefel, 1 Th. Salmiak und Essig, erhitzt sie und wirft sie noch rothglühend in concentrirte Schwefelsäure, wobei sich das Gold mit Schwefel- und Sauerstoffverbindungen der darunter liegenden Metalle abschuppt und durch Umschmelzen mit Salpeter und Borax gewonnen werden kann. — Entfirnißte Gegenstände von Messing, Tomback und Bronze zeigen sich bei echter Vergoldung durch Betupfen mit Kupferchloridlösung unveränderlich, unvergoldete werden dadurch schwarz gefleckt.

Behuf heißer Versilberung kann man, wie beim Vergolden, Silberamalgam anwenden, oder 1 Th. Silberpulver mit 4 Salmiak, 4 Kochsalz und $\frac{1}{4}$ Quecksilbersublimat und Wasser zu Brei verreiben, diesen auf das blank gebeizte und mit rohem Weinstein und Kochsalz abgeriebene Kupfer mit einer Kratzbürste aus Messingdraht auftragen, dann Abspülen, Trocknen, Wegrauchen des Amalgams und Poliren. Eine andere Composition, z. B. zum Versilbern der Knöpfe, besteht aus 48 Zinkvitriol, 48 Kochsalz, 1 Quecksilberchlorid und 2 Chlorsilber.

Die heiße Verzinnung wird sehr häufig für kupferne und messingne Kochgeschirre, Destillirapparate 2c. angewendet und in verschiedener Weise ausgeführt. Am häufigsten werden innen zu verzinnende Hohlwaaren blank gescheuert, über Kohlenfeuer erhitzt, Zinn und etwas Salmiak hinzugefügt und das geschmolzene Zinn

*) Polyt. Centralbl. 1866, 410. 1015; Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen 1865, S. 90.

mit einem Wergbäuschchen angerieben, wobei der Salmiak die Oxydation des Kupfers verhütet oder bereits gebildetes Oxyd weglöst ($CuO + NH_4Cl = CuCl + NH_3 . HO$). — Auch taucht man wohl die gereinigten Gefäße in mit Talg oder Chlorzink bedecktes geschmolzenes Zinn, bis sie die Temperatur des letzteren angenommen haben, läßt das überflüssige Zinn abtröpfeln, taucht in kaltes Wasser oder scheuert mit Sägespänen. Das Reinigen der Gegenstände geschieht durch Scheuern mit Sand und für Kupfer durch Beizen mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, für Messing mit einem Gemisch von beiden, wohl noch bei Zusatz von etwas Salzsäure oder Kochsalz. — Ein Bleigehalt in dem angewendeten Zinn macht dasselbe zwar leichtschmelziger, aber dasselbe haftet weniger leicht am Kupfer und kann bei Kochgeschirren auf die Gesundheit nachtheilig einwirken. Die Verzinnung in kupfernen Gefäßen wird weniger durch Oxydation und Auflösen durch saure Nahrungsmittel, als auf mechanischem Wege beim Scheuern der Gefäße zerstört. — Kleinere Gegenstände, Ringe, Haken und Oesen, Fischangeln ꝛc. werden in rotirenden Fässern mit Sand und Wasser gescheuert, in irdenen Töpfen (16 Zoll hoch, oben und unten 5, im Bauche 12 Zoll weit) in Quantitäten von etwa 4 Pfd. bis über den Schmelzpunkt des Zinns unter öfterem Umschütteln erhitzt, Zinn hinzugefügt, nach dessen Schmelzen Salmiakpulver aufgestreut, der aus dem Feuer genommene bedeckte Topf zur gleichmäßigen Vertheilung des Zinns stark hin und her geschüttelt und die Waare möglichst einzeln in Wasser geschüttet, damit sie nicht zusammenlöthet. Dies erreicht man durch deren Aufschütten auf ein ins Wasserfaß schräg gestelltes 4 Fuß langes und 2 Fuß breites Brett, auf welchem sich in Entfernung von 2 Zoll 6 bis 7 Zoll lange Holznägel befinden, an denen sich der Tiegelinhalt trennt. Die Gegenstände werden in Sägemehl getrocknet. — Statt des reinen Zinns nimmt man auch wohl Legirungen desselben. Eine solche mit Blei ist zwar leichtflüssiger, aber, wie bemerkt, für die Gesundheit schädlich; solche von 16 Zinn mit 2 Eisen oder 1 Nickel (auch wohl 7 Zinn, 1 Nickel, $\frac{1}{2}$ Wismuth) sind strengflüssiger, aber stärker und weit dauerhafter. Man schmilzt die Legirung unter einer Decke von Salmiak oder Chlorzinkammonium, gießt sie in Stangenform, erhitzt den zu verzinnenden kupfernen Gegenstand fast bis zum Rothglühen und führt die Stange unter Anwendung von Chlorzinkammonium unter starkem Druck darauf herum. — Behuf **Verkupferung** von Eisen taucht man nach **Grisel** und **Redwood** die gut gescheuerten und gebeizten Gegenstände in eine siedende mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Chlorzink, wobei sie sich oberflächlich verzinken, dann in unter einer Decke von 24 Th. Borsäure, 112 Glätte und 16 Kieselsäure geschmolzenes Kupfer; auch wohl in flüssiges, mit einer Salmiakdecke versehenes Zink, dann in flüssiges Kupfer. Auch kann man den Gegenstand mit einem feuchten Gemenge von fein pulverisirtem Kupfer und Borax bestreuen, trocknen lassen und über einem Kohlenfeuer bis zum Schmelzen erhitzen. Ein **Vermessingnen** des Eisens findet Statt, wenn man statt des Kupfers geschmolzenes Messing nimmt. Kupfer läßt sich dadurch mit einem Messingüberzug versehen, daß man z. B. Stangen in eisernen Kästen in einiger Entfernung über dem Boden horizontal legt, auf welchem letzteren sich granulirtes Zink und Salmiak befindet. Beim Erhitzen des Kastens cementiren die Zinkdämpfe das Kupfer.

c) **Ueberzüge auf nassem Wege.** Dieselben entstehen entweder durch Ausfällung des betreffenden elektronegativeren Metalls aus seiner Lösung durch das elektropositivere Kupfer in Folge der verschiedenen chemischen Verwandtschaften, worauf auch der Contact der beiden Metalle eine weitere Zersetzung einleiten kann, oder durch Anwendung eines galvanischen Stromes. Mittelst des letzteren, bereits in dem Art. **Galvanoplastik** (II. 1143) näher beschriebenen **galvanischen Verfahrens** läßt sich der Ueberzug beliebig stark machen, während derselbe bei der ersteren Contactwirkung dünner bleibt und eine gewisse Grenze der Dicke überall nicht übersteigt, somit weniger haltbar zu sein pflegt. Die galvanische Vergoldung und Versilberung hat in neuerer Zeit die übrigen Vergoldungs- und Versilberungsmethoden vielfach verdrängt, namentlich wo es mehr auf Schönheit und Billigkeit, als auf Haltbarkeit ankommt. Da vom Niederschlagen gewisser Metalle und Legirungen auf dergleichen andere auf galvanischem Wege bereits unter **Galvanoplastik** die Rede gewesen, so sollen im Nachstehenden nur einige **Contactmethoden** angeführt werden.

Behuf **Vergoldung** (II. 1510) löst man 100 Grm. Blattgold in Königswasser, versetzt die Lösung in einer Porzellanschale mit 3 Kil. doppelt kohlensaurem Kali, gießt die Lösung in einen vergoldeten gußeisernen Kessel, in welchem 3 Kil. des genannten Kalisalzes in 20 Liter Wasser in der Hitze aufgelöst worden, und kocht unter Ersetzung des verdampften Wassers etwa 2 Stunden. Die kupferne Waare wird, wenn mehrere Gegenstände, z. B. Bijouteriewaaren vorhanden, mit einem Draht zusammengebunden, in einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure gebeizt, abgespült, behuf Verquickung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getaucht, abgespült, $\frac{1}{2}$ Minute ins Goldbad gebracht, abgespült, in warmen Sägespänen getrocknet und dadurch nöthigenfalls noch gefärbt, daß man sie in eine sehr concentrirte siedende Lösung von 6 Salpeter, 2 Eisen- und 1 Zinkvitriol taucht, über Kohlenfeuer bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, mit Wasser reinigt und über Feuer trocknet. Bronze- und Neusilberartikel müssen mit einem blanken Eisen-, Zink- oder Kupferdraht umwickelt werden. Die Gegenstände behalten ihren ursprünglichen Glanz oder ihr mattes Ansehen. — Man kann auch einen in Goldchloridlösung getauchten Leinenlappen verbrennen, die Asche mit einem Kork auf die gut gebeizte Waare reiben und mit Blutstein und Seifenwasser poliren. Wenn als Beispiel für die Dehnbarkeit des Goldes angeführt wird, daß man mittelst eines Ducaten einen Reiter nebst Pferd vergolden könne und bei einem Lyoner Tressendraht die Dicke der Vergoldung $\frac{1}{345000}$ par. Linien betrage, so kann man durch Contactvergoldung doch noch dünnere Goldschichten hervorbringen, indem solche nach

Bischoff z. B. bei vergoldeten Haarnadeln nur $^1/_{690000}$ par. Linien betragen sollen.

Eine glänzend körnige Vergoldung (Grenage) von messingenen Uhrtheilen wird in der Schweiz dadurch hervorgebracht, daß man dieselben zuerst flach schleift, mit der Kratzbürste abkratzt, schwach vergoldet und körnt, indem man die Stücke mit einem Brei von 1 Th. Silberpulver, 6 Th. Kochsalz und 3 Th. Weingeist eine Minute lang bürstet. Man kratzt dann wieder zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche und vergoldet zuletzt galvanisch.

Zur Versilberung sind eine große Anzahl von Vorschriften gegeben, von denen einige einfachere hier folgen mögen. Ein inniges Gemenge von 3 Chlorsilber, 3 Kochsalz, 2 Schlämmkreide und 6 Potasche wird mit feuchtem Leder oder Kork aufgerieben, abgespült, geputzt und polirt. — Rascher und gleichmäßiger erfolgt die Versilberung durch Auftragen eines mit etwas Wasser angerührten Breies von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd und 3 Th. Cyankalium mittelst eines wollenen Lappens auf den gebeizten Gegenstand, Abwaschen mit einem feuchten Schwamm und Trockenreiben mit Leder. — Durch bloßes Sieden versilbern sich Kupfer und seine Legirungen schnell in einer Lösung von Chlorsilber in Cyankalium oder Chlorsilber in Kochsalz oder von 1 Chlorsilber, 4 Kochsalz und 4 Weinstein in Wasser. Durch bloßes Eintauchen bei gewöhnlicher Temperatur versilbert, aber dünn, eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Silberoxyd in 10 Th. unterschwefligsaurem Natron und 10 Th. Wasser, namentlich bei Berührung mit einem Zinkstäbchen.

Das Platiniren von Kupfer und Messing kann durch Erhitzen des Gegenstandes in einem Gemenge von 8 Th. Salmiak und 1 Th. Platinsalmiak mit 32 bis 40 Th. Wasser geschehen, worauf man mit Kreide nachputzt. — Nach einer anderen Methode taucht man die Gegenstände an einem Kupferdraht einige Secunden in eine siedende Lösung von 2 Loth Weinstein in 10 Pfd. Wasser, spült sie mehrmals in destillirtem Wasser ab, bewegt sie in einer siedenden Chlorplatinlösung, welche im Pfund 2 Gran metallisches Platin enthält, so lange hin und her, bis eine deutliche Farbe hervortritt, dann in einer concentrirteren Lösung von 43° C. mit doppeltem Gehalte bis zum Hervortritt der gewünschten Farbe. Nach dem Abspülen mit Wasser trocknet man in heißem Sägemehl.

Die Verzinnung von kleinen Gegenständen, z. B. das Weißsieden von Nadeln, geschieht in der Weise, daß man dieselben in einer Weinsteinlösung enthaltenden, an Ketten aufgehängten Scheuertonne gut reinigt, in einem verzinnten Kessel, welcher Weinstein, sein 24faches Gewicht Wasser und metallisches Zinn enthält, $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden kocht und in Sägemehl trocknet. Auf 8 Pfd. Nadeln rechnet man 12 Pfd. Zinn. Noch schneller und haltbarer verzinnt zinnsaures Kali, dadurch erhalten, daß man entweder Zinnoxydhydrat in concentrirter Kalilauge kocht und dann verdünnt, oder 3 Th. Zinnoxyd und 4 Th. kohlensaures Kali in einem eisernen oder hessischen Tiegel schmilzt und die Masse in Wasser löst. Kleinere Gegenstände bringt man in einem Siebe in die Flüssigkeit, größere berührt man mit einem Zinnstreifen. Messing wird zweckmäßig zuvor verkupfert und dann erst verzinnt. — Weil verzinnt Kupfer in der Lösung eines Zinnsalzes in ziemlich concentrirter Kali- oder Natronlauge, in welche der mit Zinkdraht umwickelte Gegenstand bei 50 bis 100° C. eingetaucht wird. Nach Otte erhält man sehr schön blanken, gegen Oxydation sehr geschützten verzinnten Eisendraht auf die Weise, daß man denselben etwa 2 Stunden in verdünnte Salzsäure legt, in welcher sich Zinkplatten befinden, dann den weißlich grauen verzinkten Draht mit Platten von reinem Zink verbindet und 2 Stunden in die Verzinnungsflüssigkeit bringt. Diese stellt man dar durch Auflösen von 2 Th. Weinsteinsäure in 100 Th. Wasser, Einhängen von 2 Th. Zinnsalz in einem leinenen Sacke in die Weinsäurelösung, Umrühren bis zum Verschwinden des entstandenen weißen Niederschlages und langsames, portionenweises Hinzufügen von 3 Th. Soda in Wasser, wobei sich unter Aufbrausen ein weißer Niederschlag abscheidet. In diesem Zustande ist das Bad fertig. Der mit grauweißem Zinnüberzuge versehene Draht nimmt nach einmaligem Passiren des Zieheisens die Farbe und den Glanz des polirten Zinns an. — Beim Kochen verzinnter kupferner und messingener Gegenstände mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol löst sich unter Abscheidung von Kupfer und Bildung von schwerlöslichem schwefelsauren Zinnoxydul das Zinn auf.

Eine Verkupferung von Messing wird erzielt durch Eintauchen des mit einem Eisendraht umwickelten Gegenstandes in Schwefelsäure. Nach Ruft (Dingler's Journ. 139, 213) ertheilt man dem Messing eine helle Kupferfarbe durch Blankbeizen, Erhitzen über rauchfreiem Feuer bis zum Entstehen einer schwärzlich braunen Farbe, noch heiß Ablöschen in einer kupferhaltigen Chlorzinklösung, kurze Zeit Kochen darin, Abspülen, Erhitzen bis zum starken Rauchen des noch anhaftenden Chlorzinks, Erkaltenlassen, abermaliges Kochen in der Zinklösung, wobei die Rückseite mit einem Zinkstäbchen berührt wird, Abspülen und Trocknen in Sägemehl. Durch Weglösen des Zinks aus dem Messing mittelst verdünnter Salzsäure bleibt Kupfer oberflächlich als dunkler tombackartiger Ueberzug zurück, desgleichen beim Eintauchen polirten Messings in vollständig neutralen Grünspan. — Baco verkupfert Zink durch 24stündiges Einlegen der gereinigten Gegenstände in eine Kupferlösung, welche durch Zusatz von Cyankalium zu einer Kupfervitriollösung bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages erhalten worden. Man fügt zu derselben noch $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Vol. Ammoniak und so viel Wasser, daß das Bad 8° B. zeigt. Eisen verkupfert sich augenblicklich durch Eintauchen in eine concentrirte, mit ungefähr dem halben Volum Schwefelsäure versetzte Kupfervitriollösung; man wäscht mit heißem Wasser ab und trocknet mit Kreide. Reinsch legt die mit Weinsteinpulver abgeriebenen und mit Holzkohlenpulver glänzend gemachten Gegenstände einige Stunden in eine Auflösung von etwas Kupfervitriol in einem Gemisch von 1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. Wasser, reibt mit Lappen ab und taucht wiederholt in eine kupferreichere Lösung ein, bis der Ueberzug stark genug geworden. Sodann wird der Gegenstand in

starke Sodalösung gelegt, mit Kreide blank geputzt und mit dem Polirstahl polirt. — Das beste Verfahren, Eisen und Stahl zu verkupfern, besteht nach Weil (Dingler's Journ. 177, 40; 179, 372) darin, die Gegenstände eine halbe Stunde lang in mit 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure versetztem Wasser abzubeizen, sie in fließendem Wasser zu waschen und dann an einem darum gewickelten Zinkdraht in die Verkupferungsflüssigkeit zu tauchen, welche sich in einem Steinzeuggefäß oder einem mit Gutta-Percha gefütterten Holzkasten befindet. Dieselbe wird erhalten durch Auflösen von 750 Grm. Seignettesalz und 400 Grm. käuflichem Aetznatron in 4 Liter Wasser und Vermischen derselben mit einer Lösung von 175 Grm. Kupfervitriol in 1 Liter Wasser, wobei eine klare blaue alkalische Flüssigkeit von 20° B. erfolgt. Man läßt die Gegenstände 24 bis 72 Stunden in der Lösung, wäscht sie ab, behandelt sie mit der Kratzbürste, trocknet sie anfangs in handwarm gemachten Sägespänen, dann in einem Trockenschrank. — Eisendraht wird nach Otte (Dingler's Journ. 178, 294) dadurch zweckmäßig verkupfert, daß man denselben in verdünnte Salzsäure legt und Zinkplatten im Verhältniß von $1\frac{1}{2}$ Kil. Zink zu 160 Kil. Eisen hinzufügt, worauf sich nach etwa 2 Stunden eine hinreichende Menge Zink auf dem Eisen niedergeschlagen hat. Dann taucht man den Draht 5 bis 6 Minuten in eine Kupfervitriollösung und zieht im Zieheisen (II. 317) schön blank. Solcher Draht oxydirt sich leicht und wird besser, statt verkupfert, nach dem unten angegebenen Verfahren vermessingt oder noch besser verzinnt.

Behuf Verzinkens von Kupfer, Messing oder verkupferter Metalle taucht man dieselben in eine concentrirte Aetznatron- oder Aetzkalilösung im Contact mit Zink bei 60 bis 100° C. Der Proceß wird beschleunigt, wenn man das das Kupfer berührende Zink mit metallischem Blei in Contact bringt. — Kochen der Gegenstände während einiger Minuten in einer Chlorzinklösung mit granulirtem Zink.

Das Verbleien des Kupfers geschieht in ganz ähnlicher Weise mittelst eines in ziemlich concentrirter Kali- oder Natronlauge gelösten Bleisalzes bei 50 bis 100° C., indem man den Gegenstand in der Lösung mit Zink in Contact bringt.

Zum Vermessingnen müssen Kupfer- und Zinklösungen in Anwendung kommen, welche einen großen Zink- und einen geringen Kupfergehalt besitzen, weil sich sonst nur Kupfer allein niederschlägt. Sogenannte falsche Vergoldung entsteht auf Kupfer, wenn man dasselbe mit Salpetersäure blank beizt, in sehr verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Weinstein und Zinkamalgam (1 Zink und 12 Quecksilber) siedet, den Gegenstand abwäscht und gelinde glüht, wobei sich unter Verflüchtigung von Quecksilber oberflächlich Messing bildet; nach dem Poliren goldfarbig. — Ganz ähnlich kann Eisendraht nach vorheriger Verkupferung behandelt werden. Otte vermessingt oder bronzirt Eisendraht durch 5 bis 6 Minuten langes Eintauchen in eine Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $\frac{3}{4}$ Th. Zinnchlorür, nachdem derselbe zuvor auf die Weise verzinkt worden, daß man ihn in Berührung mit metallischem Zink in verdünnter Salzsäure einige Stunden liegen läßt und dann ins Zieheisen bringt. Auch werden wohl nach Dumas' Verfahren guß- und schmiedeeiserne Gegenstände, z. B. Nägel, durch Eintauchen schwach verkupfert und in einem Gemenge von Kohlenpulver und Zinkoxyd bis zur Rothgluth erhitzt. Besser gelingt das Vermessingnen und Bronziren auf galvanischem Wege (II. 1202).

Zum Aetzen des Kupfers, Messings ꝛc. wendet man gewöhnlich stark mit Wasser verdünntes Scheidewasser an, welches aber Bläschen von Stickoxydgas entwickelt, die mittelst eines Pinsels oder einer Federfahne entfernt werden müssen, damit die Linien gleichmäßig einfressen. Da außerdem das Scheidewasser mehr in die Breite als in die Tiefe ätzt, so wendet man zweckmäßiger nachstehendes von diesen beiden Fehlern freies Aetzwasser an: Zu 10 Th. rauchender Salzsäure, mit 70 Th. Wasser verdünnt, fügt man eine siedende Lösung von 2 Th. chlorsaurem Kali in 20 Th. Wasser und verdünnt für sehr zarte Partien noch mit 100 bis 200 Th. Wasser. Als Aetzgrund wendet man gewöhnlich ein Gemisch von 2 Th. weißem Wachs, 2 Th. Mastix und 1 Th. Asphalt an. Bei weniger feinen Zeichnungen genügt schon weißes Wachs allein. Nachstehender Aetzgrund läßt sich in Terpentin auflösen und mit dem Pinsel in den feinsten Strichen auftragen: 8 Wachs, 3 venetianischer Terpentin, 1 Harz und 1 Asphalt geschmolzen und eine Portion flüssiger Terpentin hinzugefügt, so daß die Flüssigkeit nach dem Erkalten die Consistenz einer gewöhnlichen Oelfarbe erhält.

Da sowohl Scheidewasser, als auch das chlorsaure Kali enthaltende Gemisch beim Einathmen schädlich wirkende Dämpfe entwickelt, so mischt man nach Puscher (Polyt. Centralbl. 1866, S. 1418) besser 3 Th. käufliche concentrirte Salpetersäure mit 1 Th. Wasser, setzt $\frac{1}{2}$ Th. gepulvertes doppelt chromsaures Kali hinzu und rührt bis zum Aufgelöstsein des letzteren um. Von Zeit zu Zeit muß Chromsalz nachgesetzt werden. Ein passender Aetzgrund für diese Mischung wird erhalten, wenn man 1 Loth schwarzes Pech bei mäßiger Wärme in einem eisernen Pfännchen schmilzt, $1\frac{1}{2}$ Loth Colophonium und 1 Loth Dammarharz hinzufügt und wenn Alles geschmolzen, noch 1 Loth Terpentinöl nachgiebt. Der geschmolzene Aetzgrund wird auf die erwärmten Kupferplatten aufgetragen.

Legirungen*). Während das Kupfer wegen seiner Eigenschaft zu steigen für die Gießerei nicht sehr geeignet ist, so giebt dasselbe mit einer Anzahl von Metallen Legirungen, welche je nach dem Verhältniß der Zusammensetzung die mannigfachsten chemischen und physikalischen Eigenschaften erhalten und deshalb der

*) Bischoff, Das Kupfer. 1865, S. 141; Bolley, Techn. wichtige Legirungen in Dingler's Journ. 129, 438; Ders., Techn.-chem. Untersuchungen. Leipzig 1865, S. 247; Storer, Legir. von Kupfer und Zink in Wagner's Jahresber. 1860, S. 119; Matthießen in Poggend. Ann. 110, 21. 190; Calvert und Johnson in Philos. Magaz. 1855, p. 240; 1859, p. 114; Guettier in Dingler's Journ. 114, 196. 279; Rieffel in Erdmann's Journ. 60, 470.

verschiedensten Anwendung fähig sind. Die Kenntnisse von den Eigenschaften der Legirungen verdankt man hauptsächlich der Empirie.

Man sieht nach den zur Zeit angestellten Untersuchungen solche Legirungen meist als chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen an, welche sich in den überschüssig vorhandenen Metallen in ähnlicher Weise auflösen, wie sich ein Salz in einer Säure auflöst.

Was die physikalischen Eigenschaften anbetrifft, so pflegen die Legirungen härter*) zu sein, als die einzelnen Metalle, die Farbe variirt nach deren Qualität und Quantität; der Schmelzpunkt liegt niedriger als der mittlere der Metalle, und werden sie nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, so entstehen häufig verworrene Krystallisationen verschiedener Legirungen, in Folge dessen die erstarrte Masse, z. B. auch in Barren gegossen, an den verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung zeigt. Liegt der Schmelzpunkt der einzelnen Metalle weit aus einander und ist das leichtschmelzigere im großen Ueberschuß vorhanden, so läßt sich dasselbe von strengflüssigeren bei niedriger Temperatur aussaigern (z. B. Blei vom Kupfer). Legirungen mit flüchtigen Metallen (Zink, Arsen, Antimon ꝛc.) entlassen bei längerem Erhitzen den größten Theil derselben, halten aber stets einen Theil davon hartnäckig zurück.

Je nach der Affinität der Metalle haben die Legirungen bald eine größere, bald eine geringere Dichtigkeit, als die mittlere ihrer Bestandtheile, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht:

Legirungen mit größerer Dichtigkeit.	Legirungen mit geringerer Dichtigkeit.
Gold und Zink	Gold und Silber
„ „ Zinn	„ „ Eisen
„ „ Wismuth	„ „ Blei
„ „ Kobalt	„ „ Kupfer
Silber und Zink	„ „ Iridium
„ „ Zinn	„ „ Nickel
„ „ Wismuth	Silber und Kupfer
„ „ Antimon	Eisen und Wismuth
Kupfer und Zink	„ „ Antimon
„ „ Zinn	„ „ Blei
„ „ Palladium	Zinn und Blei
„ „ Wismuth	„ „ Palladium
Blei und Antimon	„ „ Antimon
Platin und Molybdän	Nickel und Arsen
Palladium u. Wismuth	Zink und Antimon

Um nun aus dem specifischen Gewicht einen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung einer Legirung machen zu können, bedarf es hiernach einer genauen Kenntniß der Contractions- und Expansionsverhältnisse**). Variirt das specifische Gewicht der legirten Metalle sehr, so lagert sich der größte Theil der schweren Metalle je nach den betreffenden Dichtigkeiten ab, wenn man nicht durch sorgfältiges Umrühren dieses verhindert. Wärme und Elektricität werden von den Legirungen meist weniger geleitet, als von den betreffenden Metallen.

Chemische Reagentien und Luft pflegen auf Legirungen schwächer einzuwirken, als auf die Metalle. Zuweilen entziehen aber erstere den Legirungen einen Bestandtheil mehr als den anderen (z. B. Ammoniak dem Messing Kupfer, Schwefelsäure demselben Zink). Bei verschiedener Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff lassen sich die Legirungen durch oxydirendes Schmelzen zerlegen (Silber und Blei, Kupfer und Eisen, Kupfer und Zinn).

Um möglichst gleichmäßige Legirungen zu erhalten, empfiehlt es sich nach Guettier, zuerst die schwerschmelzbarsten Metalle in Fluß zu bringen und dann unter Abkühlenlassen bis fast zum Erstarrungspunkt das nächst strengflüssige Metall hinzuzufügen, worauf man nach jedesmaligem Zusatz stärker erhitzt und mittelst eines trocknen Holzstabes umrührt. Zur Abhaltung der Luft giebt man bei Zusatz von Zink eine Decke von Kohlenstaub, bei Zinn von Sand. Sind mehrere leichtschmelzbare Metalle mit strengflüssigen zu vereinigen, so schmilzt man erstere zweckmäßig zuvor zusammen. Durch Umschmelzen werden zwar die Legirungen gleichartiger, können aber ihre Zusammensetzung ändern. Nach Otto (Ann. d. Chem. und Pharm. 102, 96) hat man den geringsten Abbrand, wenn man erst das Zinn schmilzt und dann das Kupfer zusetzt.

Von technischem Interesse sind hauptsächlich die Legirungen des Kupfers mit Gold, Silber, Quecksilber, Platin, Zink, Zinn, Nickel, untergeordnet mit Blei, Antimon, Eisen, Arsen und Aluminium.

A. **Legirungen von Kupfer mit edlen Metallen.** Den edlen Metallen in gewisser Menge zugesetzt, macht das Kupfer dieselben härter, also weniger abnutzbar und klingender, und ohne wesentliche Beeinträchtigung der Farbe billiger.

1) **Kupfer und Gold.** Das Gold wird behuf weiterer Verarbeitung zu Münzen, Geräthen und Schmucksachen entweder nur mit Kupfer oder Silber allein oder gleichzeitig mit beiden legirt und es erhält die Legirung danach den Namen rothe, weiße und gemischte Karatirung (II. 1499). Durch Kupferzusatz wird die Farbe des Goldes wenig verändert, nur bei sehr viel davon roth; ein Silberzusatz macht sie heller und ins Grünliche spielend; die Härte nimmt bis zu 14,29 Proc. Kupferzusatz zu, bei mehr wieder ab; beim Hämmern bedarf die Legirung eines wiederholten Ausglühens, um nicht rissig zu werden. Größere Sprödigkeit kann durch einen Eisengehalt des Kupfers oder fehlerhafte Bereitungsweise herbeigeführt werden. Das specifische Gewicht ist geringer als das mittlere der Metalle.

Nach Levol sind Kupfergoldlegirungen in allen Theilen homogen zusammengesetzt, geben beim Abtreiben mit Blei ihren Kupfergehalt nur bei Zusatz der dreifachen Menge Silber ab und lassen sich durch oberflächliche Entfernung des Kupfers färben, z. B. durch Sieden mit Schwefelsäure oder einer Lösung von Kochsalz, Salpeter und Alaun, sowie durch Abreiben mit Ammoniak.

Die Goldmünzen, wenigstens die europäischen, bestehen nur aus Gold und Kupfer und ein etwa ge-

*) Calvert und Johnson über Härte der Metalle und Legirungen in Dingler's Journ. 152, 130.

**) Kopp, Modification der mittleren Eigenschaft. Frankfurt 1841.

ringer Silbergehalt rührt von demjenigen des Handelsgoldes her. Der gesetzliche Feingehalt einiger Goldmünzen ist nachstehender:

Oesterreichische Ducaten	986	Tausendtheile.
Holländische Ducaten	982	„
Ungarische Ducaten	989	„
Preuß. Friedrichsd'or, sächs. Augustd'or, badische Zehn- und Fünfgulden	902	„
Hannov., braunschw. u. dän. Pistolen	896	„
Französ. 100, 50, 20, 10, 5 Francs, Kronen des deutsch-österreich. Münzvereins, belgische, schweizerische und nordamerikanische Goldstücke	900	„
Englische Sovereigns	916	„

Von der Zusammensetzung der Goldlegirungen für Schmucksachen und Geräthe war bereits Bd. II. S. 1500 die Rede. In Preußen verarbeitet man 8,14- und 18-karätiges Gold. Nürnberger Gold zu geringeren Schmucksachen besteht aus 90 Cu, 5,5 Au und 5,5 Ag. Eine Legirung von 90 bis 100 Kupfer, 5 bis 7½ Aluminium und 2½ Gold steht nach Woolf dem reinen Golde täuschend ähnlich. — Für Zapfenlager in Uhren ist wegen Nichtrostens eine Legirung von 6 Palladium, 11 Silber, 18 Gold und 13 Kupfer empfohlen. — Abel setzt grüne Legirungen zusammen aus 75,0 Gold, 16,6 Silber und 8,4 Kadmium, oder aus 74,6 Gold, 11,4 Silber, 9,7 Kupfer und 4,3 Kadmium, eine gelbgrüne aus 75 Gold, 12,5 Silber, 12,5 Kadmium. — Die Shakdo genannte japanesische Legirung besteht aus Kupfer mit 1 bis 10 Proc. Gold. Durch Sieden mit einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan wird dieselbe schön bläulich schwarz und man verwendet sie in diesem Zustande zu Degenscheiden, Schnallen, Spangen ꝛc. (Dingler's Journ. 183, 289). — Goldlothe, aus Cu, Ag und Au bestehend, werden mit steigendem Goldgehalt strengflüssig und sind z. B. wie folgt zusammengesetzt:

9 Th. 18-karät. Gold, 2 Th. Silber, 1 Th. Kupfer	= 27,1	16,7	56,2	Proc.	für 14-karätige u. bessere Gegenstände.
12 „ „ „ 7 „ „ 3 „ „	= 27,2	31,8	40,9	„	
3 „ „ „ 2 „ „ 1 „ „	= 29,2	33,3	37,5	„	
2 „ „ „ ½ „ „ ½ „ „	= 33,4	16,6	50,0	„	
1 „ „ „ 2 „ „ 1 „ „	= 31,3	50,0	18,7	„	für geringere Goldwaaren.
1 „ Gold, 2 Th. Kupfer	= 67,7	—	33,3	„	
1 „ „ 2 „ Silber	= —	67,7	33,3	„	
16 „ 18-karät. Gold, 3 Th. Silber, 1 Th. Kupfer	= 25	15	60	„	für zu emaillirende Waaren (strengflüssiges Emaillirloth).

58 „ Gold, 50 Th. Silber, 42 Th. Kupfer und 10 Th. Zink, sehr leichtflüssig, aber spröde.

2) **Kupfer und Silber.** Ohne wesentliche Beeinträchtigung der Dehnbarkeit und bis zu 50 Proc. Kupfergehalt auch der Farbe, macht ein Kupferzusatz das Silber härter, zäher, fester und klingender; am wenigsten nutzt sich eine Legirung mit 844 Tausendth. Silber ab; über 50 Proc. hinaus macht das Kupfer die Legirung röthlich. Dieselbe hat ein geringeres specifisches Gewicht, als das mittlere der Metalle und zeigt sich in allen ihren Theilen nach Levol *) nur dann homogen, wenn auf 3 Aeq. Silber 4 Aeq. Kupfer kommen, also bei 71,89 Proc. Silbergehalt und mit 9,9045 spec. Gew. Bei Legirungen mit weniger als 70 Proc. Silber ist der Silbergehalt im Innern geringer als äußerlich, bei silberreicheren umgekehrt. Bei der französischen Münzlegirung mit $^{900}/_{1000}$ Feingehalt fand Levol im Mittelpunkt 8,88 Tausendth. Silber mehr, als auf der Außenfläche. Karmarsch **) hat ein Verfahren angegeben, aus dem specifischen Gewicht der Legirung den Silbergehalt zu berechnen.

Das meiste Silber wird, weil es für sich zu weich ist, mit Kupfer legirt angewendet, namentlich zu Münzen und Geräthschaften der verschiedensten Art.

Der Feingehalt des Silbers wird entweder nach der Löthigkeit (Anzahl von Lothen Silber in 16 Loth = 1 Mark) oder in Tausendtheilen ausgedrückt. Die ähnlich wie beim Golde (II. 1499) früher allgemein als Einheit angewendete deutsche Münzmark oder kölnische Mark = 233,855 Grm. = ½ Pfd. theilte man in 16 Loth à 18 Grän. Neuerdings pflegt man den Feingehalt nach Tausendtheilen anzugeben und rechnet nach Kilogrammen oder Zollpfunden à ½ Kilogr.

Die Münzen besitzen einen in verschiedenen Ländern abweichenden, dann aber gesetzlich regulirten Feingehalt, welchem das denselben zu gebende Format angepaßt sein muß. Es ist unzweckmäßig, wie es in einigen Ländern geschieht, ganz kleine Münzen aus eben so feinem Silber zu prägen, wie die größeren, weil dann die geringwerthigen Stücke für den Verkehr zu klein ausfallen. Man prägt deshalb z. B. zweckmäßig die Ein- und Zweithalerstücke feiner aus, als die Sechstelthaler und diese wieder feiner als die Groschen. Reines Silber nennt man Feinsilber, 16 Loth davon eine feine Mark, 16 Loth mit Kupfer legirtes Silber eine rauhe Mark.

Unter Korn versteht man den Feingehalt der Münzen, unter Schrot deren Gewicht, unter Remedium die Abweichungen, welche Münzen in Schrot und Korn zeigen dürfen, ohne unrichtig zu sein, und unter Münzfuß (Währung) die Anzahl Münzstücke, welche 1 Münzpfd. (500 Grm.) Feinsilber enthält *). In letzterer Hinsicht hat man den 30-Thalerfuß oder die norddeutsche Währung, den 45-Guldenfuß oder die österreichische Währung und den 52½-Guldenfuß oder die süddeutsche Währung. Es gehen 27 Vereinsthaler auf das beschickte und 30 auf das feine Pfund; 1 Thlr. wiegt 18,518 Grm. und enthält 16,666 Grm. Feinsilber. Bei Scheidemünzen (Legirungen unter $^{500}/_{1000}$ fein und reines Kupfer) sind 1 Pfd. Feinsilber

*) Liebig's Jahresber. 1852, S. 767.
**) Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1847, S. 1034.

*) Ueber Gold- oder Silberwährung in Wagner's Jahresber. 1865, S. 178.

enthalten in $34\frac{1}{2}$ Thlr., $51\frac{3}{4}$ österreichischen Gulden und $60\frac{3}{8}$ süddeutschen Gulden.

Während Courant den wirklichen Gehalt an Feinsilber, der angegeben ist, enthält, und in allen Ländern gilt, welche dafür gleichen Münzfuß haben, so besitzen Scheidemünzen nicht den wirklich angegebenen, sondern wegen größerer Münzkosten einen geringeren Gehalt, als angegeben ist, haben somit mehr Nennwerth als Realwerth und gelten nur in dem Lande, wo sie ausgeprägt sind. Bei Kupfermünzen darf aus 1 Ctnr. Kupfer ein Nennwerth von 112 Thlr. oder 168 österreichischen oder 196 süddeutschen Gulden geschlagen werden. Als Entschädigung für die Münzkosten läßt der Staat die Münzen meist zu einem etwas höheren Preise ausprägen, als das Silber gekauft wurde, was man den Schlag- oder Prägsatz nennt. Kauft man die Mark Silber z. B. zu $13\frac{5}{6}$ Thlr. an und prägt sie zu 14 Thlr. aus, so beträgt der Prägsatz 5 Sgr. pr. Mark Silber. Beim Prägen ganzer Thaler betragen die Kosten dafür nicht ganz 5 Sgr., weshalb dabei etwas gewonnen wird, das Prägen kleinerer, z. B. Sechstelstücke, kostet dagegen etwas mehr. Bei Scheidemünzen ist der Schlagsatz viel größer und wird beim Prägen derselben mehr gewonnen.

Die Namen einiger Münzen haben folgenden Ursprung: die 2 Loth schweren Silbermünzen, welche 1500 bis 1517 aus dem Silber des Bergwerks Joachimsthal geschlagen wurden, nannte man Joachimsthaler, nachher abgekürzt Thaler. Die Heller verdanken ihren Namen der schwäbischen Stadt Hall, wo sie 1494 zuerst geprägt wurden. Die Kreuzer, vor etwa 800 Jahren in Deutschland zuerst geprägt, trugen das Gepräge eines Kreuzes, und die Groschen, welche man 1296 zu Tours in Frankreich zuerst prägte, haben ihren Namen von dem französischen grosse, dick. 1623 wurde zum ersten Male ein Münzfuß und zwar der $13\frac{1}{2}$-Guldenfuß für die Mark Feinsilber festgesetzt.

Der Feingehalt einiger Münzen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Tausendstel.
Deutsche Thaler, österr. und süddeutsche Gulden ...	900
Norddeutsche $\frac{1}{6}$-Thlr., hannov. $\frac{1}{12}$-Thlr., österr. $\frac{1}{4}$-Gulden ...	520
Oesterr. 10 Neukreuzer ...	500
„ 5 „ , preuß. $\frac{1}{12}$-Thlr. ...	375
6 und 3 Kreuzer süddeutsch ...	333
Preuß. u. hannov. ganze und halbe Sgr. ...	220
1 Kreuzer süddeutsch ...	167
Hamburg, 2 und 1 Cour. Mark ...	750
„ 8 Schill. ...	625
„ 4 „ ...	563
„ 2 „ ...	438
Bremen, halbe Thaler (36 Grot) ...	$986\frac{1}{2}$
„ $\frac{1}{6}$- und $\frac{1}{12}$-Thlr. ...	$739\frac{7}{12}$
„ Groten ...	$281\frac{1}{4}$
5, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Franken ...	900
Französische kleine Silbermünzen ...	835
Englisches Silbergeld ...	925
Holland, $2\frac{1}{2}$, 1 und $\frac{1}{2}$ Gulden ...	945
„ 25, 10 und 5 Cents ...	640
Griechenland, 5, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Drachmen ...	900
Schweiz, 2, 1 und $\frac{1}{2}$ Franken ...	800
Ostindien, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ Rupie ...	$916\frac{2}{3}$
Norwegen, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ Species ...	875
„ 4 und 2 Schillinge ...	250
Türkei, 20, 10, 5, 2, 1, $\frac{1}{2}$ Para ...	830
Italien, 5, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Lire = Franken.	
Dänemark, 2, 1, $\frac{1}{2}$ Species ...	875
„ $\frac{1}{3}$ „ ...	$687\frac{1}{2}$
„ $\frac{1}{6}$ „ ...	500
„ $\frac{1}{12}$ „ ...	375
Spanien, sämmtliche Silbermünzen ...	900
Portugal, „ „ ...	$916\frac{2}{3}$
Nordamerika, 50, 25, 10, 5 Cents ...	900
„ 3 Cents ...	750
Petersburg, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Rubel ...	$768\frac{1}{2}$
„ $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ Rubel ...	750
Kirchenstaat, Scudi und Paoli ...	900
Schweden, 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$ Species ...	750

Das Remedium bei Vereinsthalern darf im Feingehalte nicht mehr als $\frac{3}{1000}$ und im Gewichte $\frac{4}{1000}$, bei Zweithalerstücken $\frac{3}{1000}$ des Gewichts betragen, bei $\frac{1}{6}$-Thalerstücken resp. $\frac{5}{1000}$ und $\frac{10}{1000}$ für jedes Stück.

Die Münzen wurden in der ersten Zeit Roms aus Bronze gegossen, unter Servius Tullius auch geprägt. Die ersten Silbermünzen prägte man 5 Jahre vor dem ersten punischen Kriege (264 v. Chr.), die ersten Goldmünzen 62 Jahre später.

Zur Anfertigung der Münzen*) sind nachstehende Operationen erforderlich: Schmelzen und Legiren der Metalle in Graphittiegeln, wobei, nachdem gehörig umgerührt worden, eine Schöpf- und Granulirprobe (Tiegelprobe) genommen wird, welche nach sofortiger Probirung (s. Silber) eine Controle für das richtig angewendete Verhältniß der Ingredienzien giebt. Soll die fertige Münze probirt werden, so nimmt man davon eine sogenannte Stockprobe. Die Legirung wird in eisernen Formen zu Zainen von etwa 15 Zoll Länge, 3 bis 4 Linien Dicke und der doppelten Breite der davon zu prägenden Münzen gegossen. — Auswalzen der Zaine unter öfterem Ausglühen zu Münzschienen bis zur erforderlichen Dicke, auch wohl Ausziehen der Schienen und Zerschneiden in Stücke. Ausschneiden runder Platten auf der Ausstückelungsmaschine oder dem Durchschlag mittelst Hebelwerks, Fallwerks oder einer Druckschraube. Das Uebrigbleibende (die Schroten) wird wieder eingeschmolzen. Justiren der größeren Stücke einzeln auf der gewöhnlichen Justirwage durch Feilen oder Abhobeln, oder auf einer automatischen Wage, welche die richtigen, die zu leichten und die zu schweren Stücke sortirt (Londoner Münze). Silberscheide- und Kupfermünze wird al marco justirt, d. h. die Anzahl der Stücke, welche gesetzlich auf 1 Mark oder 1 Pfd. gehen sollen, wird gewogen und für richtig angenommen, wenn das Gewicht im Ganzen zutrifft. — Sieden oder Blankbeizen der am besten ohne Luftzutritt geglühten Platten mittelst verdünnter Schwefelsäure, zum zweiten Male wohl noch mit Weinstein und Wasser in einem rotirenden Fasse, wobei ein Abgang von $\frac{1}{8}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc. entsteht, auf welchen beim Justiren schon Rücksicht genommen worden. Zur Controle des richtigen Gewichts wägt man gewöhnlich so viel Stücke zusammen, als auf 1 oder 2 Pfd. gehen, wo dann etwa zu schwer befundene nachjustirt werden. — Prägen und gleichzeitiges Rändeln, wenn letzteres nicht schon vorher

*) Karmarsch, Mechan. Technologie. 1866, I. 67, 424. 564.

geschehen, ersteres mittelst Stoßwerks oder jetzt meist mittelst eines Kniehebels (Uhlhorn'sche Prägemaschine).

Falsche Münzen, entweder gegossen oder geprägt, sucht man zu erkennen an der Farbe, Härte, Biegsamkeit, dem Klang, dem specifischen Gewicht, der Größe und Dicke, sowie dem Verhalten zu Reagentien und auf dem Probirstein. Gegossene Münzen zeigen gewöhnlich ein nicht scharfes Gepräge, eigenthümlichen Fettglanz, Poren und fehlende oder unvollkommene Randverzierung; bei geprägten Münzen müssen die Zeichnung des Gepräges besonders in kleinen Theilen, die Form und Größe der Ziffern und Buchstaben, deren Entfernung, sowie die Beschaffenheit des Randes mit der echten Münze verglichen werden. Enthalten falsche Münzen von Kupfer, Neusilber &c. aufgelöthete Platten von echten Münzen, so müssen hauptsächlich Gewicht, Klang und Beschaffenheit der Randfläche entscheiden.

Außer zu Münzen wird das mit Kupfer legirte Silber zu den verschiedensten Geräthschaften verarbeitet, und zwar pflegt der Feingehalt der Legirung (Probesilber) in den verschiedenen Ländern vorgeschrieben zu sein, z. B. in

Preußen, Hannover, Sachsen, Braunschweig, Hamburg, Bremen	12 Lth.	— Grn.	= 750	Taus.
Oesterreich, Baiern, Kurhessen, Frankfurt	13 „	— „	= 812	„
England	14 „	14,4 „	= 925	„
Frankreich, Belgien, Venedig, Mailand	15 „	3,6 „	= 950	„
und	12 „	14,4 „	= 800	„

Eine japanische Legirung, Gin schi bu ichi genannt, ist Kupfer mit 30 bis 50 Proc. Silber, durch Sieden mit Kupfervitriol, Alaun und Grünspan grau gefärbt, zu Hiebwaffen, Tabackspfeifen &c. Das Loth dafür besteht aus 10 Silber, 5 Messing und 3 Zink (Dingler's Journ. 183, 289).

Das mit Kupfer legirte Silber wird schmelzbarer, giebt schärfere und blasenfreiere Güsse als Silber und Kupfer für sich; sollten sich Bläschen zeigen, so können sie durch einen geringen Zusatz von Zink (1 Th. auf 128 Th.) beseitigt werden, ohne daß die Dehnbarkeit merklich leidet. Die Gußstücke brechen bei starken Schlägen oder beim Biegen namentlich in der Hitze leicht mit zackigem Gefüge ab, erlangen aber durch mechanische Bearbeitung eine feinkörnige Textur und größere Widerstandsfähigkeit. Zwölflöthiges ausgeglühtes Silber in Blech- oder Drahtform hat etwa dieselbe Härte, wie kaltgehämmertes Kupfer, wird aber durch weitere mechanische Behandlung so hart wie Schmiedeisen. Kupfer zeigt etwa dieselbe Abnutzbarkeit, wie Silber mit $^{900}/_{1000}$ Feingehalt. Beim Glühen überzieht sich das legirte Silber mit einer dunklen Haut von Kupferoxyd und bei größerem Kupfergehalt läuft dasselbe an der Luft an und überzieht sich mit sogenanntem Grünspan. Um dem legirten Silber das oberflächliche Ansehen des reinen Silbers zu geben, glüht man dasselbe und kocht es entweder in verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 40 Wasser) oder einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz in 32 bis 48 Th. Wasser (Weißsieden), bis es blank erscheint (10 bis 15 Minuten und länger, je nach dem Silbergehalt). Nöthigenfalls wird das Sieden noch ein oder zwei Mal wiederholt, nachdem der Gegenstand vorher mit feinem Sand oder einer Messingkratzbürste abgerieben worden. Soll das Silber matt erscheinen, so überzieht man den Gegenstand vor dem zweiten Sieden mit einem Brei aus Potasche oder gebranntem Weinstein und Wasser, glüht und löscht in Wasser ab, worauf das Sieden in gewöhnlicher Weise folgt. Durch Poliren mit dem Polirstahl, dann mit Blutstein erhält die Waare den höchsten Glanz.

Zum Putzen angelaufener Silberwaaren wendet man zweckmäßig ein inniges Gemenge von 3 Th. Schlämmkreide und 1 Th. weißer Seife (englische Silberseife) und eine damit befeuchtete steife Bürste an, oder man trägt auf glatte Stücke mittelst einer Bürste einen Brei von Schlämmkreide und Ammoniak auf und putzt mit einer trocknen Bürste und Zuhülfenahme einer größeren Menge trockner Schlämmkreide ab. Durch Schwefelsilber geschwärzte Gegenstände taucht man nach Böttger in eine kochende concentrirte Boraxlösung oder in mäßig starke Aetzkalilauge und bringt den Gegenstand an mehreren Stellen mit Zinkstäbchen in Berührung. — Einlegen der Gegenstände während $^1/_2$ Stunde in eine Lösung von 4 Th. unterschwefligsaurem Natron, 2 Salmiak, 1 Ammoniak und 1 Cyankalium in 40 Wasser.

Zur Unterscheidung silberreicherer Legirungen von ärmeren oder solchen aus unedlen Metallen mit weißem Strich behandelt man den Strich auf dem Probirstein (s. Silber) mit reiner Salpetersäure, worauf der Strich verschwindet. Fügt man ein Tröpfchen Salzsäure hinzu, so trübt sich der Tropfen bei einem Silbergehalt, bleibt aber im entgegengesetzten Falle klar. Silberfreie oder weniger als 6-löthige (0,375) Legirungen geben einen Strich, welcher beim Bestreichen mit einer Auflösung von 4 Th. Kupfervitriol und 3 Th. Kochsalz in 16 Th. Wasser verschwindet. Eine Legirung aus 6 Th. Silber und 10 Th. Argentan giebt einen gleichen Strich wie 12-löthiges Silber, wird aber, über einen brennenden Schwefelfaden gehalten, im ersteren Falle nicht schwarz, wohl aber im letzteren. Taucht man Silber oder eine silberreiche Legirung in eine Mischung von 3 Th. doppelt chromsaurem Kali, 4 Th. Schwefelsäure und 32 Th. Wasser, so entsteht sofort eine purpurrothe Färbung, die durch steigenden Kupfergehalt verringert wird und sich gar nicht mehr erzeugt, wenn das Silber 8-löthig ist.

Zum Löthen der Silberwaaren verwendet man Zink oder Messing enthaltendes Kupfer (Silberloth, Silberschlagloth) von verschiedenem Grade der Schmelzbarkeit. Härtestes enthält z. B. 4 Silber und 1 Kupfer; hartes 20 Silber, 1 Kupfer, 9 Messing oder 28 Silber, 2 Kupfer und 10 Messing, oder 1 Silber und 1 Messing; weiches Loth zum Nachlöthen bereits gelötheter Stellen: 2 Silber und 1 Messing, oder 3 Silber, 2 Kupfer und 1 Zink, oder 7 12-löthiges Silber und 1 Zink, oder 1 Silber, 1 Messing und $^1/_{10}$ Zinn; sehr leichtflüssiges, aber spröderes Loth für silberärmere Legirungen: 5 Silber, 6 Messing und 2 Zink. — Die Silberschlaglothe dienen auch zum Löthen feiner Gegenstände von Stahl, Eisen, Gußeisen, Kupfer

und Messing, z. B. für kleine gußeiserne Gegenstände: 1 Silber und 1 Messing, oder 2 Silber, 3 Kupfer und 1 Zink; für Stahl und Eisen 12=löthiges Silber (3 Silber und 1 Kupfer) oder Silbergroschen (11 Silber und 39 Kupfer).

Die Legirungen des Kupfers und Silbers werden zuweilen durch Zusatz noch eines oder mehrerer anderer Metalle in ihren Eigenschaften modificirt und für gewisse Zwecke tauglich gemacht. Solche Legirungen sind unter anderen folgende:

a) **Kupfer, Silber, Nickel.** Fontenay und Ruolz stellen als Ersatz für reines Silber zu Luxusgegenständen Legirungen her, welche nach Abel bestehen aus:

Kupfer	37 bis 42	30 bis 40	45 bis 55
Silber	33	40	20
Nickel	25 bis 30	20 bis 30	25 bis 35

resp. für gewalzte und gezogene, für mit Edelsteinen zu besetzende und für gegossene Arbeiten. Eine Legirung aus 50 Kupfer, 20 Silber und 30 Nickel gleicht dem 12=löthigen Silber. Durch Glühen der Legirung mit phosphorsaurem Kalk, Sand, Borax und Kohle soll dieselbe $^{1}/_{1000}$ bis $^{20}/_{1000}$ Phosphor aufnehmen, dadurch leichter schmelzbar, dünnflüssiger, dichter, aber spröder werden. — Karmarsch empfiehlt die in Frankreich für Luxusgegenstände angewendeten Legirungen von 20 Silber, 25 bis 35 Nickel und 45 bis 55 Kupfer statt des 12=löthigen Silbers nicht; wegen erforderlicher Reinigung des Nickels sind sie theurer herzustellen, sind schwerer zu bearbeiten als 12=löthiges Silber und haben kaum eine schönere Farbe als Neusilber.

b) **Kupfer, Silber, Nickel, Zink.** Derartige Legirungen von Silber und Argentan verwendet man in der Schweiz zu Scheidemünzen. (Mitth. d. Hannov. Gew.=Ver. 1855, S. 109.) Es enthalten:

	Silber.	Kupfer.	Zink.	Nickel.
20 Rappen (Schweiz)	15	50	25	10
10 „	10	55	25	10
5 „	5	60	25	10

Solche Münzen werden zwar nicht, wie die geringhaltigen Kupfer=Silbermünzen, nach längerem Gebrauche roth, nehmen aber allmälig eine nicht angenehme schmutzig gelbe Farbe an und der Silbergehalt läßt sich daraus nur umständlich wiedergewinnen. — Eine Legirung von 10 Neusilber und 6 Silber soll dem 12=löthigen Silber gleichen bei einer procentischen Zusammensetzung von 37,5 Silber, 37,5 Kupfer, 12,5 Zink und 12,5 Nickel. — Sonstige Legirungen von Ruolz und Fontenay, in welchen zur Kostenersparung ein größerer Theil des Nickels durch Zink ersetzt wird, sind:

Silber	33,3	34	40
Kupfer	41,8	42	44,6
Nickel	8,6	8	4,6
Zink	16,3	16	10,8

Die ersteren beiden dienen zu gewalzten und gezogenen, die letzteren zu Arbeiten, welche durch Einsetzen von Edelsteinen verziert werden. Wie vorhin angegeben, ertheilt man denselben auch einen geringen Phosphorgehalt.

c) **Kupfer, Silber, Zink,** z. B. im Verhältniß von 5 : 90 : 5, oder 10 : 80 : 10, oder 7,2 : 83,5 : 9,3, sind nach Peligot (Dingler's Journ. 172, 433) schön weiß, sehr klingend, leicht zu bearbeiten und leichter schmelzbar als die entsprechenden Kupferlegirungen. Bestes englisches silberhaltiges Bronzepulver, mit 5 Proc. Oel versetzt, enthält 86,9 Kupfer, 4,7 Silber und 8,4 Zink; eine mindere Sorte 71,4 Kupfer, 4,7 Silber, 9,6 Zink und 14,2 Zinn.

d) **Kupfer, Silber, Arsen** im Verhältniß von 49 : 49 : 2, eine sehr weiße und geschmeidige Legirung, hat man in England außer zu Tischgeräthen zu Luxusgegenständen verarbeitet.

e) **Silber, Kupfer, Kadmium.** Solche Legirungen sind wegen ihrer weißen Farbe, ihrer vorzüglichen Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit von Abel zu Draht= und Plattirarbeiten empfohlen, namentlich in folgenden Verhältnissen:

Silber	980	950	900	800	666	666	500
Kupfer	15	15	18	20	25	50	50
Kadmium	5	35	82	180	309	284	450

3) **Kupfer und Platin** geben für sich oder mit Zusatz geringer Mengen anderer Metalle golgähnliche, sehr streckbare, harte, sehr politurfähige und nicht rostende Artikel, besonders zu Metallspiegeln, Schmucksachen, Schreibfedern ꝛc. anwendbar, aber wegen hohen Preises des Platins verhältnißmäßig theuer. Solche Compositionen für Schmucksachen sind z. B.:

Platin	15	16	7	3
Kupfer	10	7	16	13
Zink	1	1	1	—

Zu Metallspiegeln in Reflectoren (Cooper's Spiegelmetall) 6 Platin, 35 Kupfer, 2 Zink, 1 Arsen, $16\frac{1}{2}$ Zinn; zu Schreibfedern 4 Platin, 3 Silber und 1 Kupfer; zu Bijouterien 2 Platin, 5 Kupfer, 2 Messing, 1 Silber, 1 Nickel. — Cooper's Gold aus 16 Kupfer, 1 Platin und 1 eisenfreiem Zink ist dem 18=karätigen Gold täuschend ähnlich, sehr geschmeidig, zu feinem Blech und Draht verarbeitbar; $^{1}/_{8000}$ Eisen macht die Legirung schon weniger geschmeidig.

4) **Kupfer und Quecksilber** (Kupferamalgam)*), hauptsächlich als Zahnkitt (Metallkitt) zum Plombiren der Zähne verwendet, auch zum hermetischen Verschließen von Porzellan= und Glasröhren. In heißem Wasser erhitzt, wird dasselbe, ähnlich wie der elastische amorphe Schwefel, weich, plastisch, läßt sich in die kleinsten Höhlungen drücken und erstarrt bei 30 Proc. Kupfergehalt nach einigen Stunden, ohne sein Volum zu verändern, zu einer sehr harten, feinkörnigen, nicht sehr spröden Masse, welche von verdünnten Säu-

*) Pettenkofer in Dingler's Journ. 109, 444; Barrentrapp im Handwörterb. d. Chem., Supplement 1850, S. 144; König in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 70, 64; v. Gersheim in Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 344; Gulielmo in Dingler's Journ. 169, 398.

ren, Alkalien, Weingeist und Aether nicht angegriffen wird. Dasselbe muß mindestens 25 bis 33 Proc. Kupfer enthalten und erstarrt um so rascher, je mehr Kupfer darin. Bis zum Siedpunkt des Quecksilbers erhitzt, zeigen sich unter geringem Aufschwellen Quecksilbertröpfchen an der Oberfläche. Auf erwärmte Metallflächen aufgetragen, werden diese gleich einem Loth mit einander verbunden. In einem solchen von Wien aus in den Handel gebrachten Metallkitt fand C. König 31,016 Kupfer, 68,986 Quecksilber und 0,020 Eisen.

Das Amalgam wird nach Pettenkofer am leichtesten erhalten, wenn man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Eisen dargestelltes Kupferpulver (3 Th.) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, heißes Wasser aufgießt und durch Reiben die hinreichende Menge Quecksilber (7 Th.) incorporirt. Die anfangs pulverige Masse erhält unter dem Drucke des Pistills alsbald die erforderliche weiche Consistenz, wird dann in kleine Brote von 5 bis 6 Grm. Gewicht geformt und der Ruhe überlassen.

v. Gersheim feuchtet 20, 30 oder 36 Th. Kupferpulver (je nach dem begehrten Härtegrad) in einem Porzellanmörser mit Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. an, fügt zu dem Brei unter Umrühren allmälig 70 Th. Quecksilber und zieht die Schwefelsäure durch kochendes Wasser aus, worauf das Amalgam nach 10 bis 12 Stunden sehr hart und politurfähig wird. Man verwendet dasselbe als Kitt für Metalle, Glas und Porzellan durch Erhitzen auf 375° C. und Reiben in einem auf 125° C. erwärmten eisernen Mörser, bis dasselbe wachsartig knetbar geworden. — Gulielmo übergießt $4\frac{1}{2}$ Th. gepulverten Kupfervitriol, $3\frac{1}{2}$ Th. Quecksilber und 1 Th. Eisenpulver in einer Porzellanreibschale mit 12 Th. Wasser von 60 bis 75° C., reibt einige Minuten, bis eine gelblich grüne Flüssigkeit entstanden, schlämmt unter stetem Umrühren mit dem Pistill das Amalgam ab und entfernt das überschüssige Quecksilber durch Auspressen. — Böttger erhitzt Kupferoxyd in einem Glaskolben mittelst eines Bunsen'schen dreifachen Gasbrenners, leitet Leuchtgas durch den doppelt durchbohrten, mit passenden Glasröhren versehenen Kork, worauf sich das Oxyd in wenig Minuten reducirt, und fertigt aus dem erhaltenen Pulver unter Mitanwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (Quickwasser) und metallischem Quecksilber schnell erhärtendes, dickflüssiges, breiiges Kupferamalgam, sehr geeignet zur Reproduction von gravirten oder geätzten Stahlplatten.

Eine von Bischoff aus gleichen Theilen Kupfer und Quecksilber zusammengeschmolzene Legirung enthielt 86,4 Kupfer und 13,6 Quecksilber bei 10,64 spec. Gew., zeigte die Farbe des 16-karätigen Goldes, ließ sich gut poliren, hämmern, strecken und prägen und lief nur schwer an. Eine solche Legirung (imitirtes Münzgold) wurde unter der Regierung Heinrich VI. von England im Jahre 1440 zum Schlagen falscher Goldmünzen verwendet.

B. Legirungen von Kupfer und Zink (Gelb-, Roth- und Weißguß)*). Die große Anzahl hierher gehöriger Legirungen erhält die verschiedenen Eigenschaften hauptsächlich durch das quantitative Verhältniß ihre Bestandtheile. Geringe Mengen anderer Metalle (Eisen, Arsen, Zinn, Blei) kommen meist bei nicht ganz reinen Grundmetallen in die Legirung; zuweilen werden sie absichtlich zugesetzt. Die betreffenden Legirungen zeichnen sich vor dem Kupfer meist aus durch schönere Farbe, größere Härte und Steifheit, Schmelzbarkeit in niedrigerer Temperatur und mit dünnem Fluß, geringere Oxydirbarkeit und größere Billigkeit. Eine Vermehrung des Kupfergehalts wirkt auf eine goldähnliche Farbe, größere Hämmerbarkeit, Weichheit und Dichtigkeit des Korns, aber auch auf höheren Preis hin; mehr Zink giebt hellere Farben, Härte, Sprödigkeit und Schmelzbarkeit werden größer und das Product billiger.

Die Farbe der Legirung geht je nach dem Zinkgehalt von Roth herab in Hellgelb, Bläulichweiß und Grau über, wobei aber die Farbenabstufung mit dem Zinkgehalt keinen gleichen Schritt hält. Es erscheint die Legirung bei 1 bis 7 Proc. Zink roth oder dunkelrothgelb, bei 7,4 bis 13,8 Proc. ($Cu_{12}Zn$ bis Cu_6Zn) röthlich goldgelb in abnehmendem Verhältniß, bei 16,6 bis 25 Proc. (Cu_5Zn bis Cu_3Zn) rein gelb (Tombackfarbe bei etwa 12 bis 19 und Messingfarbe von da bis 30 Proc. Zink). Bei mehr Zink wird die Legirung wieder röthlich, z. B. bei 33 Proc., bei 41 Proc. schon röthlich gelb, bei 50 Proc. ($CuZn$) am stärksten, fast goldgelb bei krystallinischem Bruche und großer Sprödigkeit. Bei 51 Proc. und mehr verschwindet die gelbe Farbe und geht bei 53 Proc. in Röthlichweiß, bei 56 Proc. in Gelblichweiß, bei 64 Proc. in Bläulichweiß, bei 75 bis 90 Proc. in Hellbleigrau über.

Die Dehnbarkeit anbetreffend, so lassen sich Legirungen mit 1 bis 35 Proc. Zinkgehalt nur in der Kälte hämmern und in Draht und Blech verwandeln (größte Geschmeidigkeit bei 15 bis 20 Proc. Zinkgehalt), während sie in der Hitze brüchig sind; Sorten mit 36 bis 40 Proc. Zink sind in der Hitze und Kälte dehnbar (schmiedbares Messing, Neumessing), bei 42 bis 90 Proc. Zink nimmt die Dehnbarkeit in Hitze und Kälte ab, am sprödesten sind Legirungen mit 60 bis 67 Proc. (Cu_2Zn_3 und $CuZn_2$), dann werden sie über 90 Proc. hinaus wieder etwas dehnbar, und zwar, ähnlich wie Zink, im erwärmten (aber nicht glühenden) Zustande, wonach zur technischen Verwendung meist sich nur Legirungen eignen, in denen der Kupfergehalt den Zinkgehalt überwiegt. Mit der Brüchigkeit scheint die krystallinisch-fasrige Textur in Verbindung zu stehen, welche sich bei einem Kupfergehalt von 43 bis 58 Proc., am stärksten bei 50 Proc. zeigt; mit Zunahme des Zinkgehalts werden die Legirungen leichter blasig im Innern. Nicht zu verwechseln mit dem angegebenen fasrigen Gefüge ist das durch Hämmern, Walzen und

*) Karsten über Metalllegirungen in Bergwerksfr. 14, 471; Polyt. Centralbl. 1848, S. 1470; Storer in Erdmann's Journ. 82, 239; Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, 1, 51; Percy-Knapp, Metallurgie. 1862, 1, 564; Mallet in Dingler's Journ. 85, 378; Guettier in Dingler's Journ. 114, 203; Kerl, Rammelsberger Hüttenprocesse. 1861; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung. 1866, S. 273. 319.

Drahtziehen entstehende, welches, sowie ein feinkörniges, die Geschmeidigkeit erhöht, namentlich bei wiederholtem Glühen und Erkaltenlassen. Selbst sehr geringe Mengen fremder Metalle können die Dehnbarkeit sehr beeinträchtigen.

Die absolute Festigkeit ist am größten bei Messing mit 28,5 Zn (Cu_2Zn) und Tomback mit 15,5 Proc. Zink (Cu_6Zn), während z. B. ZnCu sehr spröde ist. Nach Karmarsch ist die absolute Festigkeit für Gußmessing 2525, für Draht 6630 Pfd. auf 1 Qu.-Cent., für hartgezogene dünne Drähte 8255 bis 15863 Pfd., für ausgeglühte 6455 bis 7844 Pfd.

Die Härte ist bei Legirungen mit über 50 Proc. Kupfer größer als die des Kupfers und Zinks. Mit letzterem nimmt die Härte zu und geht bei 50 Proc. Zinkgehalt in Sprödigkeit über. Durch mechanische Bearbeitung wird das Messing härter und muß deshalb zeitweilig ausgeglüht werden, wobei es weicher, weniger zähe, aber dichter wird. Durch Ablöschen wird die Legirung weich, nicht härter. Unter dem Einfluß dauernder Vibrationen wird Messing spröde und brüchig.

Das specifische Gewicht ist größer, als das mittlere der Bestandtheile, und zwar um so mehr, je mehr Kupfer vorhanden und je mehr durch Verarbeitung eine Verdichtung eingetreten ist. Karmarsch fand für Messingblech 8,52 bis 8,62, Draht 8,49 bis 8,73, Gußmessing 8,71. Letzteres soll bei 25,4 Proc. Zink 8,397, bei 30 Proc. 8,443, bei 33 Proc. 8,299 und bei 38 Proc. 8,440 spec. Gew. besitzen, wonach 1 Cubikfuß preuß. 518 bis 537 Pfd. wiegt. Von Tomback zeigte Blech mit $15^3/_4$ Proc. Zink 8,788, Draht mit $12^1/_2$ Proc. 9,00, Guß mit 10 Proc. 8,606, mit 14,6 Proc. 8,591, mit 17 Proc. 8,515. 1 preuß. Cubikfuß Tomback wiegt demnach 545 Pfd. Baudrimont fand für Messingblech 8,5079, für Messingdraht geglüht 8,3758, ungeglüht gewalzt 8,4931, geglüht gewalzt 8,4719 und gezogen 8,4281. Durch schnelles Ablöschen vermindern sich specifisches Gewicht, Zähigkeit und Härte.

Die Ausdehnung durch die Wärme beträgt bei Gußmessing $^1/_{533}$, Draht $^1/_{531}$ und Blech $^1/_{517}$. Gußmessing schwindet beim Gießen um $^1/_{65}$ bis $^1/_{60}$ seiner Länge.

Der Schmelzpunkt der Legirungen (Messing und Tomback) liegt in starker Rothglühhitze und zwar um so höher, je größer der Kupfergehalt, von Messing bei 1015° C. Bei Luftzutritt geglüht, erhalten die Legirungen eine dunkle, durch Säuren wieder zu entfernende Haut; auch an der Luft überzieht sich Messing mit einer grünen oder schwarzen Kruste. Das Messing verbrennt in stärkerer Hitze leicht, es vermindert sich die Menge des Zinks auf der Oberfläche und es wird goldfarbiger, z. B. bei mehrmaligem Umschmelzen, weshalb man, wenn die ursprüngliche Farbe erhalten werden soll, beim Umschmelzen ein wenig Zink zusetzt. Glühende Blöcke zerbrochen, zeigen sich im Bruch grobfasrig, nach dem Erkalten meist feinkörnig.

Gegen Säuren und die galvanische Kette scheinen sich nach Karsten alle Legirungen des Kupfers und Zinks, in welchen von letzterem nicht mehr als 1 Aeq. mit 1 Aeq. Kupfer verbunden ist, nicht anders zu verhalten wie reines Kupfer. Der Zinkgehalt, wenn er auch bis 50 Proc. steigt, bleibt ganz unthätig. Wird das Verhältniß der gleichen Aequivalente durch einen größeren Zinkgehalt überschritten, so lösen sich die Legirungen auf, und zwar um so langsamer, je mehr Kupfer vorhanden, und es schlägt sich aus der Lösung braunrothes Kupferpulver nieder. Verdünnte Schwefelsäure, welche Kupfer bei Luftabschluß nicht angreift, bewirkt eine vollständige Auflösung desselben in Metallgemischen mit Zink, in welchen über 24 Proc. enthalten sind.

Verunreinigungen kommen in die Legirungen zuweilen, wenn man dazu altes Kupfer oder Messing mit Löthstellen genommen hat (Blei, Zinn), und können einen ungünstigen oder günstigen Einfluß ausüben, zu welchem letzteren Zwecke sie wohl absichtlich hinzugefügt werden. Solche fremden Substanzen sind Zinn, Blei, Eisen, Antimon, Arsen, Schwefel, welche das Messing im Allgemeinen hart und spröde machen, bei Gußmessing nicht schaden, wohl aber und oft schon in den kleinsten Mengen bei der Blech- und Drahtfabrikation. Ein geringer Bleizusatz (0,5 bis 0,7 bis 2 Proc.) zu Gußmessing oder Tomback kurz vor dem Ausgießen macht dasselbe härter, es läßt sich aber gut drehen, bohren, sägen und feilen, indem das Product seine Fettigkeit verliert — d. h. seine Fähigkeit, sich an den Werkzeugen anzuhängen, zu schmieren —, trocken wird. Während eine sehr kleine Menge Blei in spröden Legirungen Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit befördert, so wird dieselbe durch eine größere Menge davon herabgestimmt. Bei langsamem Erstarren der Legirung pflegt sich das Blei in den unteren Theilen abzusondern oder kann in sehr kleinen Kügelchen aussaigern, wodurch die Oberfläche ein fleckiges Ansehen erhält. — Zinn macht härter, erniedrigt den Schmelzpunkt, macht die Masse dichter und dünnflüssiger, in Folge dessen besser gießbar, politurfähiger und klingender und bringt eine der Vergoldung günstigere schönere gelbe Farbe hervor; die Legirung nimmt weniger Gold leichter an, läßt sich gut bearbeiten und springt weniger leicht, als gewöhnliches Messing. Zum Graviren bestimmtes Messing erhält z. B. zweckmäßig $^1/_6$ bis $1^1/_2$, Gußtomback bis 3 Proc. Zinnzusatz, wo sich dann der Span vom Stichel besser hebt.

Durch einen geringen Eisenzusatz soll zuweilen die Härte erhöht werden, bei einem größeren kann die Legirung an der Luft rostfleckig werden, indem das Eisen darin mechanisch vertheilt bleibt. — Antimon, Arsen und Wismuth schaden der Dehnbarkeit in den kleinsten Mengen.

Nachstehende Tabellen geben noch Kenntniß von den Eigenschaften der Kupferzinklegirungen, welche nach Storer keine chemischen Verbindungen, sondern nur auf Isomorphismus beruhende gegenseitige Vertretungen der constituirenden Metalle sind.

Tabelle von Mallet.

Aeq. Cu : Zn	Kupfer. Proc.	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbarkeit bei 15° C.	Härte.	Schmelzbarkeit.	
1 : 0	100	8,667	roth	—	24,6	8	22	15	
10 : 1	90,72	8,605			12,1	6	21	14	
9 : 1	89,80	8,607	röthlich gelb	grobkörnig	11,5	4	20	13	
8 : 1	88,60	8,633			12,8	2	19	12	
7 : 1	87,30	8,587			13,2	0	18	11	
6 : 1	85,40	8,591			14,1	5	17	10	
5 : 1	83,02	8,415	gelblich roth		13,7	11	16	9	Prinz- oder Bathmetall.
4 : 1	79,65	8,448		feinfasrig	14,7	7	15	8	Gewalztes Messingblech.
3 : 1	74,58	8,397	blaßgelb		13,1	10	14	7	Englisches Messing.
2 : 1	66,18	8,299	hochgelb		12,5	3	13	6	Deutsches Messing.
1 : 1	49,47	8,230		grobkörnig	9,2	12	12	6	Deutsches Messing für Uhrmacher.
1 : 2	32,85	8,263	dunkelgelb		19,3	1	10	6	
8 : 17	31,52	7,721	silberweiß		2,1		5	5	
8 : 18	30,36	7,836		muschlig	2,2	sehr spröde	6	5	
8 : 19	29,17	7,019	hellgrau		0,7		7	5	
8 : 20	28,12	7,603	aschgrau	glasig	3,2	spröde	3	5	
8 : 21	27,10	7,058	hellgrau	muschlig	0,9		9	5	
8 : 22	26,24	7,882			0,8	sehr spröde	8	5	
8 : 23	25,39	7,443			5,9	wenig dehnbar	1	5	
1 : 3	24,50	7,449	aschgrau	feinkörnig	3,1	sehr spröde	2	4	
1 : 4	19,65	7,371			1,9	spröde	4	3	
1 : 5	16,36	6,605	dunkelgrau		1,8		11	2	
0 : 1	0	6,895	hellgrau	—	15,2	—	23	1	

Die Zahlen in der Rubrik Cohäsion repräsentiren das zum Zerreißen einer 1 Qu.-Zoll dicken Stange erforderliche Gewicht in Tonnen. 1 zeigt bei Härte das Maximum an.

Tabelle von Guettier im Auszuge.

Kupfer. Proc.	Farbe, polirt.	Bruch.	Dehnbarkeit.
90	röthlichgelb	feinkörnig	gut hämmerbar, aber brüchig.
88	„	„	gut hämmerbar.
86	„	„	„
84	„	„	„
80	dunkelgelb	grobkörnig	sehr hämmerbar.
75	gelb	dichtkörnig	„
65	hellgrüngelb	blättrig krystallinisch	„

1) **Messing, Gelbguß.** Geschichtliches. Die Legirungen des Kupfers mit Zinn sind älter als diejenigen mit Zink, denn man findet z. B. in den altgriechischen Bronzen nur Zinn und kein Zink. Zur Zeit des trojanischen Krieges (1184 v. Chr.), zu Homer's Zeiten (1015 v. Chr.) und noch lange nachher hat man noch kein Messing gekannt. Die ältesten auf Messing beziehbaren Nachrichten stammen von Aristoteles (333 v. Chr.), daß in Indien Kupfer gefunden werde, welches sich vom Golde nur durch seinen Geruch unterscheiden lasse, und daß ein Künstler aus dem Volke der Mossynöken (daher wahrscheinlich der Name Messing, weniger wahrscheinlich von Möschen, Maischen, Mischen) ein glänzend goldgelbes Kupfer durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit einer Erde (wahrscheinlich Galmei) erhalten habe. Plinius (um die Zeit von Christi Geburt) spielt ebenfalls auf die Zubereitung einer Legirung von Kupfer und Zink (aes) an, welche von den Phrygiern aus gewissen Erden bereitet werde, und andere Autoren zur Zeit des Augustus (31 v. Chr. bis 14 n. Chr.) sprechen bestimmt von Cadmia (Galmei) und dessen Eigenschaft, das Kupfer in Aurichalcum zu verwandeln. Dieser Name für Messing ist von den Römern dem ὀρείχαλκος der altgriechischen Schriftsteller entlehnt, welche das Wort gleichbedeutend mit χαλκὸς, aes (S. 967) nehmen. Das Fehlen des Zinks in altgriechischen Bronzen aus Griechenland, selbst aus den griechischen Colonien in Aegypten, Italien, China 2c. gestattet deren Unterscheidung von den römischen, in denen es fast immer vorkommt.

Wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht, enthält das Aurichalcum der Römer nicht selten Eisen, Blei und Zink, meist von den Unreinigkeiten der componirenden Metalle herrührend, seltener absichtlich zugesetzt, z. B. Blei statt Zinn:

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.	Eisen.
Münze von Tiberius (14 bis 37 n. Chr.), nach Göbel	72,2	27,7	—	—	—
„ „ Claudius (41 bis 54 n. Chr.), „ Klapproth	77,8	22	—	—	—
„ „ Nero (54 bis 68 n. Chr.), „ „	80,1	19,9	1,1	—	—
„ „ „ „ Phillips	81,1	17,8	—	—	—
„ „ Augustus (31 v. Chr. bis 14 n. Chr.), nach Klapproth.	79,3	20,7	—	—	—
„ „ Trajan (98 bis 117 n. Chr.), nach Pöpplein..........	88,6	7,6	1,8	2,2	0,3
„ „ Hadrian (117 bis 138 n. Chr.), „ „	86,9	10,9	0,6	1,1	1,2

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.	Eisen.
Münze von Hadrian (117 bis 138 n. Chr.), nach Phillips	85,7	10,8	1,1	1,7	0,7
Römische Armspange von Naumburg	83,1	15,4	1,5	—	—
„ Fibula von Königsberg	82,5	16	1,5	—	—
Victoriastatue von Brescia nach Arnandon	80,8	1,9	9,4	7,7	—
Plättchen von Seebühl bei Thun nach Fellenberg	85,3	6,4	2,4	5,1	0,8
Römischer Ohrring von Euböa „ „	87,1	10,9	0,9	0,7	0,4

In Deutschland soll das Messing zuerst 1550 durch Erasmus Ebener aus Nürnberg mittelst Kupfers und zinkischer Ofenbrüche (Ofengalmei, Tutia, Cadmia fornacum) dargestellt sein, aus metallischem Zink aber erst 1781 durch Jacob Emerson in England, nachdem man daselbst um die Mitte des 18. Jahrhunderts gelernt hatte, das Zink metallisch aus Galmei darzustellen.

Zusammensetzung. Man begreift unter Messing Legirungen mit 24 bis 36, durchschnittlich 30 Proc. Zink, welcher Gehalt bei den in der Hitze schmiedbaren Sorten wohl auf 40 Proc., selten höher steigt, weil dann die Dehnbarkeit wesentlich abnimmt (S. 1080). Je nach dem in den angeführten Grenzen schwankenden Zinkgehalt und der Anwesenheit zufällig anwesender oder absichtlich zugesetzter anderer Metalle in geringen Mengen, sowie auch nach der Zubereitungsweise schwanken die Eigenschaften der Legirungen, von denen die in der Technik nutzbaren in Folgendem kurz aufgeführt werden sollen. Das Messing eignet sich sehr zu Gußwaaren, weil es dünn fließt, die Form gut füllt und dichte Güsse liefert, dann für Gegenstände, welche Härte und Steifheit bedürfen und wegen seiner Dehnbarkeit zur Darstellung von dünnen Blechen und Drähten. Wie bereits angeführt (S. 1080), lassen sich die gewöhnlichen Messingsorten nicht in der Hitze bearbeiten, wohl aber das schmiedbare.

a) Messing zur Blech- und Drahtfabrikation (Tafelmessing). Dasselbe, sehr gewöhnlich 8 Kupfer und 3 Zink, muß aus den reinsten Materialien bereitet werden, weil schon ein geringer Gehalt an Antimon, Arsen, Wismuth oder Eisen dasselbe brüchig macht; ein geringer Bleigehalt kann nützlich wirken. Es ist das beste Kennzeichen für die Qualität eines Kupfers, wenn dasselbe ein zur Bereitung von dünnem Blech und Draht taugliches Messing giebt. Nachstehende Analysen weisen die Zusammensetzung eines solchen Messings nach:

	Kupfer.	Zink.	Blei.	Zinn.	Silicium.	Antimon.	Eisen.
Messingblech von Jemappes	64,6	33,7	1,4	0,2	—	—	—
„ „ Stolberg	64,8	32,8	2,0	0,4	—	—	—
„ „ Romilly	70,1	29,26	0,28	0,17	—	—	—
„ „ Rosthorn in Wien	68,1	31,9	Spr.	—	—	—	—
„	71,5	28,5	—	—	—	—	—
„	71,36	28,15	—	—	—	—	—
„	71,0	27,6	1,3	—	—	—	—
„ von Iserlohn und Romilly	70,1	29,9	—	—	—	—	—
„ „ Lüdenscheid	72,73	27,27	—	—	—	—	—
„ brüchig	63,66	33,02	2,52	—	0,61	—	—
„ von Hegermühl	70,16	27,45	0,79	0,20	—	—	—
„ „ Oker	68,98	29,54	0,97	—	—	0,79	0,23
Messingdraht aus England	70,29	29,26	0,28	0,17	—	—	—
„ „ Augsburg	71,89	27,63	0,85	—	—	—	—
„ „ Neustadt-Eberswalde	70,16	27,45	0,20	0,79	—	—	—
„	71,36	28,15	—	—	—	—	—
„	71,5	28,5	—	—	—	—	—
„	71,0	27,6	—	—	—	—	—
Drahtmessing, gutes	65,4	34,6	—	—	—	—	—
„ brüchiges	65,5	32,4	2,1	—	—	—	—
Gute Composition für Blech und Draht	67	32	0,5	0,5	—	—	—

b) Gußmessing *), und zwar

α) Ordinäres Gußmessing (Stückmessing) zu gröberen Arbeiten, mit einem meist höheren Zinkgehalt als das vorige, gewöhnlich 2 Kupfer und 1 Zink, deshalb billiger, aber auch härter und spröder, leichter mit Feile und Drehstahl zu bearbeiten. Durch die Anwendung meist unreinerer Rohmaterialien kommen in dasselbe als zufällige Bestandtheile Eisen, Blei, Zinn ꝛc., welche Sprödigkeit und Härte erhöhen; seltener werden diese absichtlich zugesetzt (Stirlingmetall). A. Loir hat in vielen Messingsorten Arsen gefunden, ein bei gerichtlichen Untersuchungen von Leichen nicht zu übersehender Umstand, wenn in deren Sarg Messinggegenstände gelegt sind (Dingler's Journ. 149, 317).

	Kupfer.	Zink.	Eisen.	Blei.	Zinn.	Antimon.
Stückmessing von Oker	71,88	24,42	2,32	1,09	—	1,01
„ „ „	64,24	37,27	0,12	0,59	—	—
Schwarzwälder Uhrenräder	60,66	36,88	0,74	—	1,35	—
„ „	66,06	31,46	1,43	0,88	—	—
Iserlohner gedrehte Gußwaare	63,7	33,5	—	0,3	2,5	—
„ „ „	64,5	32,4	—	2,9	0,2	—
Potin	71,9	24,9	—	2,0	1,2	—
Stirlingmetall	66,2	33,11	0,66	—	—	—
„	66,66	26,66	6,66	—	—	—

*) Ueber Messinggießerei: Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, I. 108.

Das Potin jaune der Franzosen ist ein sprödes, hartes, durch Zusammenschmelzen von altem Bruchmessing und Messingabfällen aller Art entstandenes Product, nur zu groben, keiner feinen Ausarbeitung bedürftigen Gußwaaren tauglich und durch die eingemengten Eisentheile zuweilen rostfleckig werdend. Durch größeren Zusatz von Blei und Zinn entsteht Potin gris, aus welchem Leuchter, Hähne, Mörser, Röhren ꝛc. hergestellt werden. — Stirling's Patentmetall läßt sich leichter drehen, feilen, vergolden, lackiren ꝛc., als gewöhnliches Messing, und wird durch Zinnzusatz noch härter.

Hierher gehört auch das Messingschlag- oder Hartloth*) zum Löthen von strengflüssigem Messing, Kupfer, Eisen und Stahl. Die Schmelzbarkeit des Lothes nimmt mit steigendem Zinkgehalt zu, das Loth wird damit aber auch spröder, weniger haltbar und erhält eine ins Graugelbe ziehende Farbe. Man ersetzt deshalb wohl einen Theil des Zinks durch Zinn, welches ohne Beeinträchtigung der Haltbarkeit die Schmelzbarkeit fördert. Viel Zinn macht das Loth zwar dünn- und leichtflüssig, aber grauweiß und zu spröde, so daß die Löthstellen beim Biegen oder Ablöschen des Gegenstandes aufreißen. Zum Löthen sehr strengflüssiger Metalle nimmt man wohl gewöhnliches Messing ohne Zinkzusatz, ja zuweilen mit Kupferzusatz.

Appelbaum empfiehlt als

Sehr strengflüssiges Loth	85,42 Messingblech und 13,58 Zink = 57,91 Kupfer und 42,06 Zink
Für Gürtler und Mechaniker	81,12 " " 18,88 " = 54,08 " " 45,92 "
Sehr hämmer- und ziehbares Loth .	78,26 Messing, 17,41 Zink und 4,33 sechszehnlöthiges Silber.

Karmarsch giebt folgende bewährte Mischungen an:

Gelbes, sehr strengflüssiges Loth	7 Messing und 1 Zink = 58,33 Kupfer und 41,67 Zink
" strengflüssiges Loth	3 bis 4 Messing u. 1 " = 50,00 " " 50,00 " (3:1)
" leichtflüssiges "	5 Messing u. 2 bis 5 Zink = 33,34 " " 66,66 " (1:1)
Halbweißes	12 " " 4 " 7 " u. 1 Zinn
"	22 " " 10 " " 1 "
Weißes	20 " " 1 " " 4 "
"	11 " " 1 " " 2 "
"	6 " " 4 " " 10 "

Nach Prechtl:

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.
Gelb, strengflüssig	53,30	43,10	1,30	0,30
Halbweiß, leichtflüssig ...	44,00	49,90	3,30	1,20
Weiß, leichtflüssig	57,44	27,98	14,58	—

Das Legiren von Kupfer und Zink zur Herstellung von Messingloth ist nicht so praktisch, als dasjenige aus Messingblech (nicht Gußmessing) und Zink wegen minderer Zinkverflüchtigung. Man schmilzt das Messing zuerst im Tiegel, setzt das stark angewärmte Zink unter Umrühren hinzu, erhält die Masse bei bedecktem Tiegel noch 5 bis 10 Minuten in Fluß und gießt die Masse durch einen nassen Besen in Wasser. Die getrockneten Granalien werden mit Borax allein oder dieser mit $^{1}/_{50}$ Glasgalle versetzt angewendet. Als Löthflüssigkeiten werden Müller's Löthwasser (Phosphor in Salpetersäure gelöst, bis zur Syrupsdicke eingedampft und ein gleiches Volum Weingeist von 80 Proc. hinzugemischt), sowie mit Stärkemehl kleisterartig verdicktes Chlorzink oder Chlorzinkammonium resp. von Appelbaum und Scheefer empfohlen.

β) Gußmessing zu Luxusgegenständen, zu feineren Arbeiten ꝛc. Dasselbe muß ziemlich leicht schmelzbar sein, scharfe Güsse geben und sich leicht feilen, bohren, drehen und poliren lassen. Eine zum Vergolden zu verwendende Legirung (Vergoldbronze) muß zur möglichsten Ersparung an Gold bei doch schöner Vergoldung eine dem Tomback sich nähernde röthliche Farbe besitzen und möglichst dicht sein. Solche Legirungen zum Vergolden enthalten zweckmäßig 20 bis 50 Th. Zink auf 100 Th. Kupfer mit $^{1}/_{4}$ bis 3 Proc. Zinn und eben so viel Blei (S. 1082), von beiden zusammen 3 bis 4 Proc. — Japanisches Messing (Sin chu) enthält in bester Qualität 10 Kupfer und 5 Zink, in minderer 10 Kupfer und 2,7 Zink. Es gehören u. A. nachstehende Mischungen hierher:

Chrysorin, Mosaikgold, von P. Rauhenberger in München erfunden, aus 100 Kupfer und 50 bis 55, gewöhnlich 51 Zink zusammengesetzt, bei letzterem Verhältniß, da etwas Zink sich verflüchtigt = 66,7 Proc. Kupfer und 33,3 Proc. Zink, dem 18- bis 20-karätigen Golde an Farbe und Glanz ähnlich, von dichtem feinkörnigen Bruche, mit wenigem Golde schön zu vergolden, zu Luxusartikeln, außer zu Tischgeräthen anwendbar, häufig zu Uhrentheilen gebraucht. Behuf der Darstellung thut man auf den Boden die Hälfte Zink, darauf das Kupfer, schmilzt unter einer Boraxdecke bei möglichst niedriger Temperatur und setzt dann zum geschmolzenen Metall das übrige Zink in kleinen erhitzten Stücken unter Umrühren hinzu.

Prinzmetall, Bristoler Messing, aus 6 Kupfer und 2 Zink, unter Berechnung des verdampften Zinks = 75,7 Kupfer und 24,3 Zink, oder 2 Kupfer und 1 Zink = 67,2 Kupfer und 32,8 Zink, oder 16 Messing und 2 Zink = 60,8 Kupfer und 39,2 Zink.

---

*) Man nennt die bei geringerer Hitze schmelzenden, aber nicht sehr festen Lothe Schnell-, Weich-, Weiß-, Zinnloth; die bei größerer Hitze eine festere Verbindung gebenden, ein Biegen und Schlagen mit dem Hammer aushaltenden Schlag-, Streng-, Hartloth. Ueber Messingloth: Polyt. Notizbl. 1856, S. 96; Dingler's Journ. 118, 188; Appelbaum in Dingler's Journ. 153, 421 und Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1860, S. 125; Vogel in Dingler's Journ. 159, 298; Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, I. 402; Scheefer in Dingler's Journ. 157, 315; Frantz in Dingler's Journ. 118, 188.

d'Arcet's Vergoldungsmetalle haben folgende Zusammensetzung:

Kupfer	63,70	64,45	70,90	72,43
Zink	33,55	32,44	24,05	22,75
Zinn	2,50	0,25	2,00	1,87
Blei	0,25	2,86	3,05	2,95
Spec. Gew.	8,395	8,542	8,392	8,275

c) Schmiedbares Messing, Neumessing*). Wegen größeren Zinkgehalts auch in der Hitze schmied- und walzbar, unter verschiedenen Namen hauptsächlich zu Schiffsbolzen und zum Schiffsbeschlag statt Kupfers angewendet, weil das Seewasser nur das Zink allmälig und gleichmäßig über die ganze Oberfläche angreifen und das Ansetzen von Muscheln und Seethieren verhüten soll. Nach neueren Erfahrungen wird dieses Messing aber nicht gleichmäßig, sondern löchrig durchfressen, hat jedoch wegen seines billigeren Preises und der Eigenschaft, sich rein von Ansätzen zu erhalten, das Kupfer als Schiffsbeschlag vielfach verdrängt. Hierher gehören unter anderen:

α) Muntzmetall, Jellow Metal, im Jahre 1832 von Muntz in Birmingham nahezu aus 60 Kupfer und 40 Zink zusammengesetzt und als Schiffsbeschlag empfohlen. Ein Gehalt von 38 Proc. Zink entspricht der besten Qualität. Verhält sich gegen Seewasser in der angegebenen Weise, soll demselben am besten widerstehen, wenn die Bleche ausgeglüht, dann kalt gewalzt und im harten Zustande zu Schiffsbeschlägen verwendet werden. Das Walzen in der Hitze veranlaßt nämlich eine Verringerung des specifischen Gewichts und leichtere Auflöslichkeit des Zinks, wobei das Kupfer als Schwamm übrig bleiben kann. Die Darstellung geschieht ähnlich wie die des Messings, nur müssen zur Erzielung eines dichten und feinkörnigen, nicht fasrigen Bruches — von Einfluß auf die Corrosion durch Seewasser — besondere Vorsichtsmaßregeln angewendet werden. Man sticht die geschmolzene Legirung aus dem Ofen zuerst in ein mit Thon ausgekleidetes Gefäß ab und schöpft sie von da in Eisenformen. Zur Untersuchung des Bruches nimmt man vor dem Ablassen Schöpfproben, gießt diese zu kleinen Barren, läßt sie heiß durch die Walzen gehen und beurtheilt dann den Bruch. Ist derselbe nicht dicht und feinkörnig, so setzt man unter gutem Umrühren wiederholt Zink zu, bis die erwünschte Bruchbeschaffenheit hervortritt. Auch behält man wohl gleich etwas Zink zurück und fügt dasselbe unter steter Probenahme in Portionen nach. Wegen variabler Beschaffenheit der Rohmaterialien (Blechabfälle, Abgänge etc.) erfordert diese Schmelzung viel Erfahrung. Die aus der Legirung hergestellten Bleche werden in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, mit Sand und Flanell abgerieben, gewaschen und getrocknet. — Eine dem Muntzmetall nahezu gleiche Zusammensetzung hat eine seit 1847 von England aus in den Handel gekommene Legirung, Jellow Metal, welche nach Elsner aus 60,16 Kupfer und 39,71 Zink besteht. Eine von Machts aus 33 Kupfer und 25 Zink zusammengeschmolzene Legirung, woraus in Folge des Zinkverlustes 53 Th. Messing mit 60 Kupfer und 40 Zink $= Cu_3Zn_2$ erfolgten, ist schön goldgelb, härter als Kupfer, sehr fest und zähe, läßt sich in dunkler Rothglühhitze zu feinen Arbeiten ausschmieden, zerspringt dagegen in der Weißglühhitze. Eine aus 66 Kupfer und 34 Zink bestehende Legirung eignet sich sehr zu Schiffsbeschlägen. — Nach Keßler sind alle zwischen 7 Kupfer (58,33 Proc.) und 5 Zink (41,77 Proc.) und 10 Kupfer (61,54 Proc.) und 5 Zink (38,46 Proc.) liegenden Legirungen in der Hitze schmiedbar. Um ein brauchbares Product zu erhalten, wird die Legirung unter einer Kohlenstaubdecke im Tiegel möglichst überhitzt und von vorräthiger kalter Legirung so viel in Stücken zugesetzt, bis die Masse nicht mehr spiegelt, worauf in Formen ausgegossen wird. Man walzt bei Rothgluth aus und kühlt die Stangen sofort in kaltem Wasser ab, wobei sie, ähnlich wie Kupfer, am dehnbarsten bleiben. Abgelöschte Stücke sind fasrig und röthlichgelb, nicht abgelöschte kurz, körnig und mattgelb im Bruche. Werden mehrere Bleche in Rothgluth zugleich gestreckt, so überzieht man sie zur Vermeidung des Anhaftens mit concentrirter Kochsalzlösung. — Bobierre's Legirung zu Schiffsbeschlägen besteht aus 66 Kupfer und 34 Zink.

β) Aich- und Sterrometall. Diese dem Muntzmetalle ähnlichen Legirungen besitzen einen kleinen Eisengehalt, wodurch die Dehnbarkeit in kaltem und rothglühendem Zustande nicht leidet, Härte und absolute Festigkeit aber sehr vermehrt werden.

Das Aichmetall, von dem Oesterreicher Aich erfunden, soll am besten aus 60 Kupfer, 38,2 Zink und 1,8 Eisen hergestellt werden, wobei jedoch der Eisengehalt von 0,5 bis 3,0 Proc. schwanken und der Zinkgehalt auf 42 Proc. steigen kann. Das Metall von obiger Zusammensetzung hat im ausgeglühten Zustande 8,37, im federharten 8,40 spec. Gew., absolute Festigkeit für 1 Qu.-Cent. im geschmiedeten Zustande 7480 bis 8880, hartgehämmert 12900 bis 14500 Pfd. Sauerwein fand ein Aichmetall zusammengesetzt aus 60,2 Kupfer, 38,1 Zink und 1,6 Eisen.

Das Sterrometall, von ähnlicher Zusammensetzung wie das Aichmetall, ist jedoch weit härter und fester und rothwarm sehr dehnbar. Spec. Gew. gegossen 8,30, geschmiedet 8,36, gezogen 8,40; absolute Festigkeit resp. 42,29, 53,99 und 59,72 Kilogr. pr. Qu.-Millim., Elasticitätsgrenze bei $1/_{700}$ (Gußeisen $1/_{1200}$, Kanonenbronze $1/_{1550}$); absolute Festigkeit von gepreßtem Sterro 51,24 Kilogr. pr. Qu.-Millim. Das Gußsterro kann durch Schmieden und Pressen in rothwarmem Zustande in Schmiedesterro umgewandelt werden, welche beide, namentlich Bleche, hohen Glanz und

*) Polyt. Centralbl. 1848, S. 352. 954; 1850, S. 533; Liebig's Jahresber. 1849, S. 639. — Muntzmetall in Dingler's Journ. 113, 434; Percy-Knapp, Metallurgie 1862, I. 580. — Jellow Metal in Dingler's Journ. 113, 434; Keßler in Dingler's Journ. 156, 141; Reich in Liebig und Kopp's Jahresber. 1850, S. 638; Bobierre im Polyt. Centralbl. 1858, S. 1450. — Aichmetall im Polyt. Centralbl. 1860, S. 99; 1862, S. 616; Dingler's Journ. 160, 35 u. 39. — Sterrometall in Dingler's Journ. 160, 35 u. 39; 166, 156; Deutsche Industrieztg. 1865, S. 333; Wagner's Jahresber. 1865, S. 158; Gedge in Dingler's Journ. 158, 273; Crace Calvert und Johnson, Verhalten des Messings gegen Seewasser im Chem. Centralbl. 1866, S. 48.

Politur annehmen und golddähnliche Farbe besitzen. Die Härte kann in gewissen Grenzen dem Bedürfnisse des Gegenstandes angepaßt werden. Gußsterro ersetzt schon vielfach Gelb- und Rothguß wegen größerer Dichtigkeit, Festigkeit und Härte, und wird z. B. verwendet zu Lagern, Pumpenkörpern, Walzen, Futterringen für Excentrics 2c., besonders aber für Kanonen, welche sich im gegossenen und gepreßten Zustande gut bewährt haben. Schmiedesterro wird wegen seiner großen absoluten Festigkeit als Ersatz des Eisens und Stahls beim Maschinenbau dienen. Man hat bisher davon erzeugt: Schrauben und Bolzen, Kolbenringe für Dampfmaschinen, Holländermesser, kleine Spindellager; Uhrmacher bedienen sich desselben statt harten Messings. Das Schmieden des Sterrogusses darf nur im rothwarmen Zustande geschehen, bei zu hoher Temperatur wird derselbe bröcklich. Durch öfteres Erhitzen, wenn dieses nicht zu hoch getrieben wird, leidet die Legirung nicht. Sterrometall aus Rosthorn's Fabrik in Wien enthält nach Somaruga 55,33 Kupfer, 41,80 Zink und 4,66 Eisen. Gedge's Legirung für Schiffsbeschläge aus 60 Kupfer, 38 1/8 Zink und 1,5 Eisen läßt sich kalt und warm verarbeiten, hämmern, walzen, pressen und zu Draht ziehen.

Darstellung des Messings. Diese geschieht nach der älteren Methode mittelst Kupfers und Zinkoxyd enthaltender Substanzen (gebrannter Galmei und zinkische Ofenbrüche, geröstete Blende), oder mittelst Kupfers und metallischen Zinks nach der neueren Methode (S. 1085).

a) Darstellung des Messings mittelst Zinkoxyd enthaltender Substanzen*). Dieses ältere Verfahren, bei welchem die Reduction des Oxydes zu Metall und das Zusammenschmelzen desselben mit Kupfer in einer Operation geschieht, ist nur noch wenig in Anwendung, weil das Product von variabler Zusammensetzung und bei der häufigen Verunreinigung des Galmeis und der Blende mit anderen Metallen (Blei, Antimon, Arsen) unreiner ausfällt, auch das Schmelzen wegen geringerer Production und größeren Aufwandes an Zeit und Brennmaterial unvortheilhafter ist. Wegen Unsicherheit der Zusammensetzung des Productes (Arco, Arcot, Stück-, Rohmessing) wird dasselbe, wenn es nicht in dem dermaligen Zustande verkäuflich ist, nochmals mit geeigneten Zusätzen (Zink, altem Messing, Kupfer oder Galmei und Kohle) zur Erlangung einer bestimmten Qualität umgeschmolzen, z. B. behuf Erzeugung von zur Blech- und Drahtfabrikation tauglichem Tafelmessing.

Als Beschickungen werden angegeben: 3 Kupfer, 5 Galmei, 2 Kohlenstaub (oder zur Füllung von sieben Tiegeln für einen Ofen 55 Pfd. Kupfer, 83 Pfd. Galmei, 1/3 des Volums beider Kohlenstaub); 40 Kupfer, 65 Galmei und 25 Kohlenstaub, woraus 54 Arco mit 26 Proc. Zink erfolgen; 120 Kupfer, 82 1/2 Galmei, 34 Kohlenstaub, woraus 77 Arco mit 28 1/2 Proc. Zink. Beim Umschmelzen geben dann z. B. 48 Arco, 48 Kupfer, 72 Galmei und 30 Kohlenstaub 116 1/2 Tafelmessing; oder 40 Kupfer, 120 Arco und 50 Galmei geben mit 6 Zink 178 Blechmessing und mit 10 Zink 182 Drahtmessing.

Galmei und Blende werden durch mechanische Aufbereitung möglichst von schädlichen Bestandtheilen befreit, dann ersterer zur Entfernung von Kohlensäure und Wasser und zur Auflockerung gebrannt (s. Zink), letztere zur Entfernung des Schwefels geröstet (s. Zink). Der Schwefel läßt sich hierbei nicht völlig entfernen, geht theilweise ins Messing über und beeinträchtigt dessen Dehnbarkeit. Beide Erze werden im gemahlenen Zustande verwendet, desgleichen der meist unreine, Blei, Antimon, Arsen 2c. enthaltende Ofengalmei, nachdem er zur Auflockerung zuvor gebrannt ist. Kieselgalmei erfordert zur Zersetzung einen Zuschlag von Kalk. Die Beschickung wird in Tiegeln ähnlich geschmolzen und das Geschmolzene weiter behandelt, wie unter b) angegeben werden soll. Das Kupfer kommt in kleinen Stücken, am besten granulirt zur Anwendung. Obige Beschickung für 7 Tiegel erfordert etwa 12 Stunden Schmelzzeit und auf 1 Ctnr. Messing kommen an 3 1/2 Ctnr. Steinkohlen.

Zu Pemberton bei Birmingham bestand die Beschickung aus 1 Ctnr. feingemahlenem gebrannten Galmei oder gerösteter Blende und 40 Pfd. gemahlener Kohle, welche beide durch ein Sieb mit 8 Maschen pr. Zoll geschlagen, auf dem Boden flach ausgebreitet, mit 2 Gallonen Wasser besprengt 1/2 Stunde stehen gelassen, abermals gesiebt und mit 66 Pfd. granulirtem Kupfer und bis zur Hälfte des Gewichts mit altem Messing oder Messingabfällen gemengt wurden. Der nach oben zusammengezogene, 3 Fuß 6 Zoll hohe und ebenso weite Ofen faßte 8 Tiegel von 12 1/2 Zoll Tiefe mit 8 1/4 Zoll oberem und 6 3/8 Zoll mittlerem Durchmesser, in der Mitte einen größeren Tiegel (Königstiegel) von 13 1/2 Zoll Höhe und 8 1/2 Zoll Weite oben, erstere 84, letzterer 120 Pfd. Messing fassend. Schmelzzeit 10 Stunden. Bei 2 bis 3 Proc. Verlust erhielt man Messing mit 2 Th. Kupfer und 1 Th. Zink.

Zu Oker am Unterharz erzeugte man früher durch Zusammenschmelzen von 60 Pfd. Lauterberger Kupfer, 80 Pfd. Galmei und 20 Pfd. Kohlenstaub ein Messing von großer Geschmeidigkeit und Güte, sog. Mengepresse. Hiervon wurden 35 Pfd. mit 40 Pfd. Mansfelder oder Lauterberger Kupfer, 27 Pfd. Abfallmessing, 60 Pfd. Galmei und 25 Pfd. Kohlenstaub auf Tafelmessing geschmolzen. Zu Stückmessing nahm man 40 Pfd. Okersches Krätzkupfer, 100 Pfd. Krätz vom Messingbereiten, 50 Pfd. Galmei, 10 Pfd. altes Messing und 15 Pfd. Kohlenstaub.

Zu Holywell in Nordwales erhält man von 40 Pfd. Kupfer, 60 Pfd. Galmei und 1/4 des Gewichts Galmei Kohlenstaub 60 Pfd. Messing mit 33 Proc. Zink.

Zur Vermeidung übermäßiger Zinkverluste durch Verflüchtigung darf man keine zu hohe Temperatur anwenden. Das Zinkoxyd reducirt sich früher, als das

*) Ann. d. min. Ser. 1, Tome III. p. 227. 344. 377; Karsten's Archiv, 1. R., 3, 227; Erdmann's Journ. f. ökonom. u. techn. Chem. 12, 304; Lampadius' Hüttenkunde. 2. Th., 3. Bd., S. 183; Lampadius' Fortschr. auf d. Gebiete der Hüttenk. 1839, S. 90. 250; Percy-Knapp, Metallurgie. 1862. I. 571.

Kupfer schmilzt, und die entwickelten Zinkdämpfe verwandeln das noch glühende Kupfer schon in Messing, welches dann schmilzt. Wollte man die Hitze so steigern, daß das Kupfer schmilzt, so sammelt sich dasselbe am Boden des Tiegels mit wenig Zink verbunden an, während viel Zinkdämpfe unnütz entweichen.

b) Darstellung von Messing mittelst metallischen Zinks. Die Qualität des Messings hängt hauptsächlich ab von der Reinheit der angewendeten Ingredienzien (S. 1082), von dem quantitativen Verhältniß derselben (S. 1080) und von dem Schmelzverfahren. In letzterer Beziehung empfiehlt es sich, die Beschickungsbestandtheile gemeinschaftlich zu erhitzen und nicht das flüssige Zink zu dem flüssigen Kupfer zu gießen, weil sich die Metalle dann weniger mischen und durch entstehende Explosionen die Masse theilweise aus den Tiegeln geschleudert wird. Es verbinden sich nämlich Kupfer und Zink, namentlich bei den ersten Zusätzen von Zink mit großer Heftigkeit, in Folge dessen viel Zink verflüchtigt wird.

Die Beschickung wird in abwechselnden Lagen bei einer Decke von Kohlenstaub in die aus dem Ofen genommenen glühenden Tiegel*) eingetragen. Letztere werden aus einem feuerfesten, nicht reißenden Thon mit oder ohne Graphitzusatz entweder in Formen gepreßt oder auf der Drehscheibe angefertigt. Das anzuwendende Kupfer kann Oxydul enthalten (Rosettenkupfer).

Als Schmelzöfen dienen entweder Gefäßöfen (Tiegelöfen, Windöfen) für Glüh- oder Flammenfeuerung oder Flammöfen.

Fig. 1082.

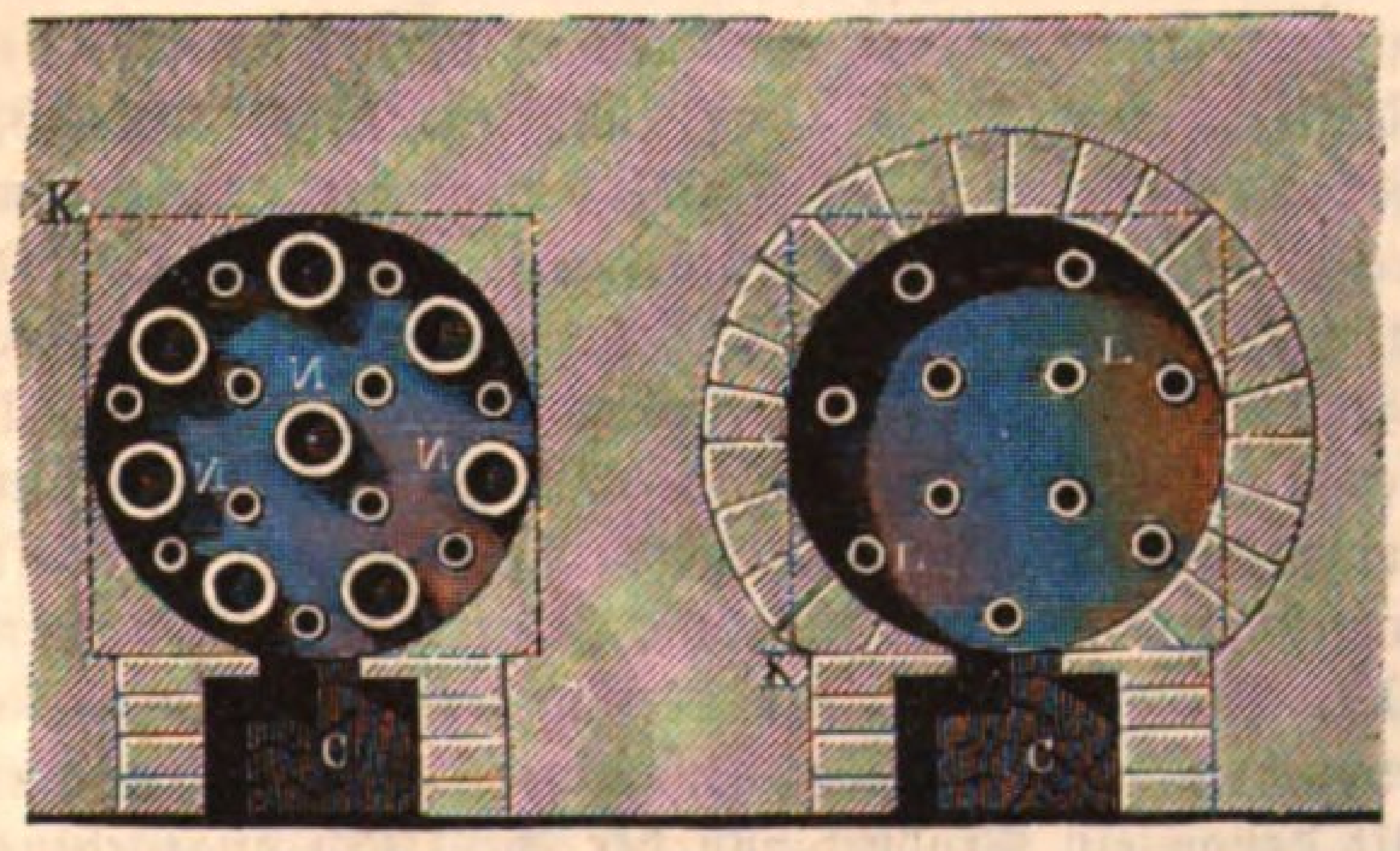
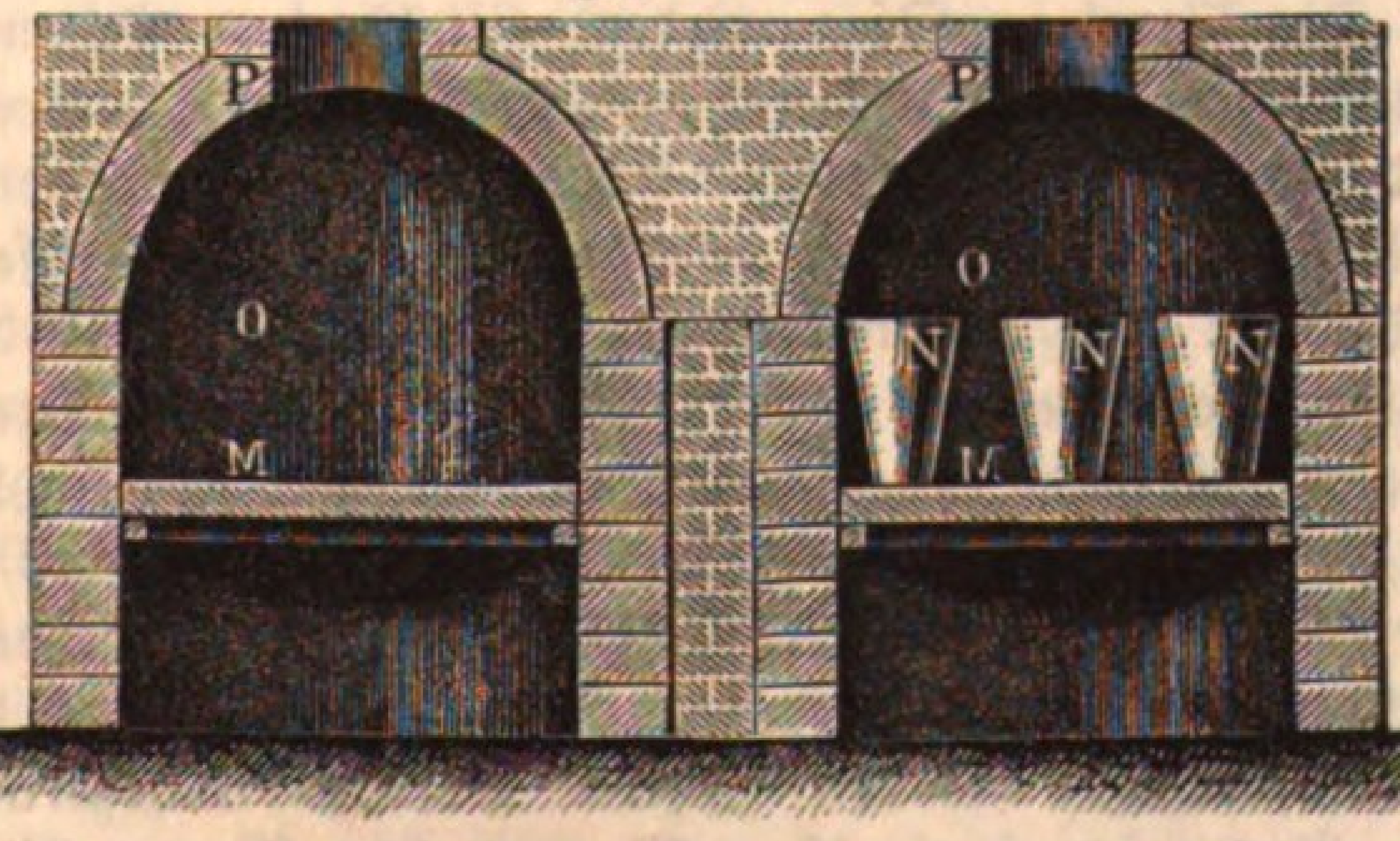


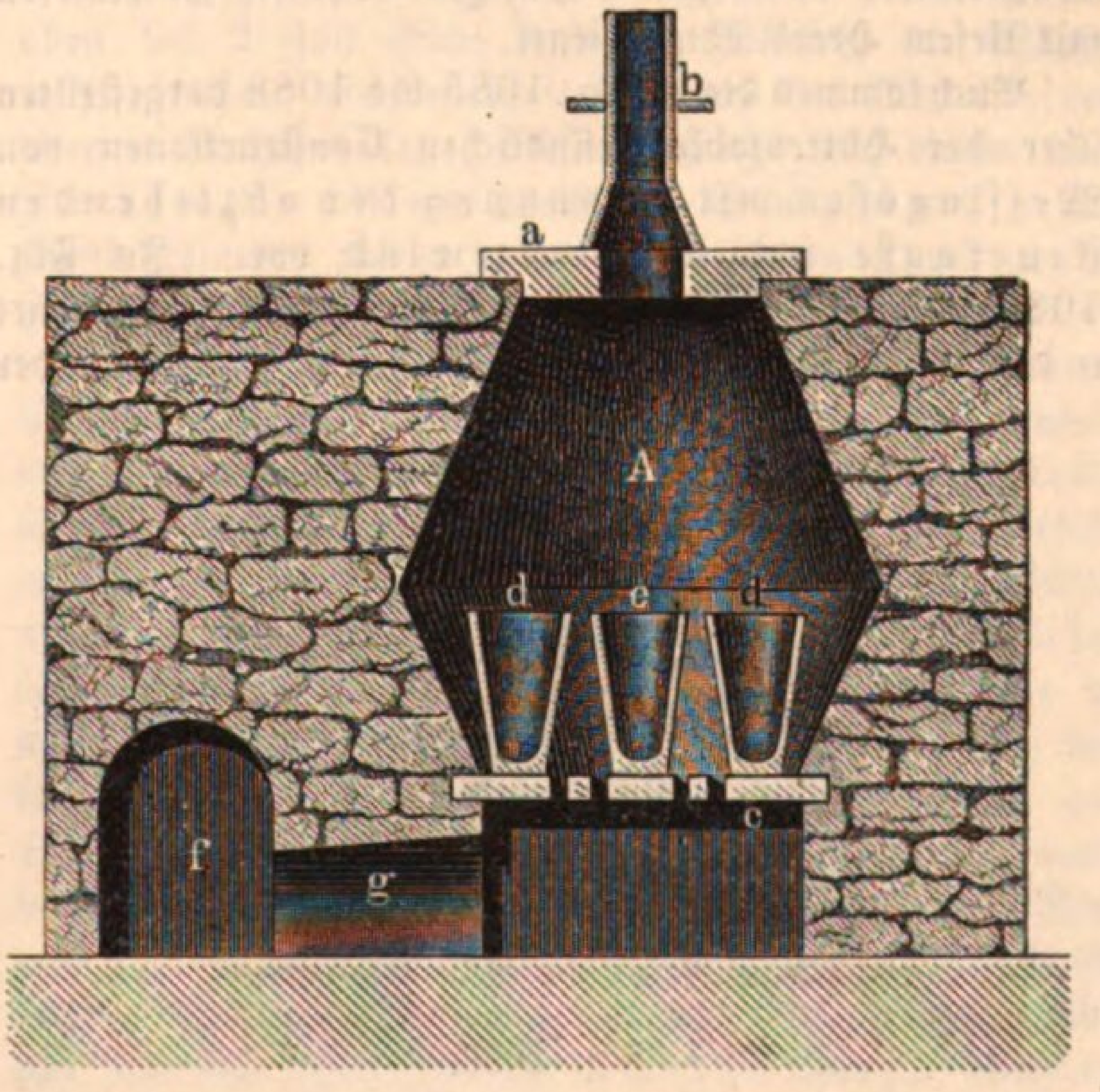
Fig. 1083.



Ein englischer Tiegelofen für Kohksfeuerung hat folgende Einrichtung (Fig. 1082 und 1083): O Ofenschacht, nach oben hin zusammengezogen und mit der Oeffnung P (Krone) versehen, die mit einem gußeisernen Ring ausgefüttert ist und mit einem conischen Blechschornstein oder einem Eisendeckel überdeckt werden kann. Höhe des Ofenschachts 3 Fuß 6 Zoll, Durchmesser desgleichen. K den Boden bildende, ins Mauerwerk eingelassene viereckige oder runde schwere Eisenplatte, mit feuerfestem Futter M versehen. Der Boden ist mit 11 bis 12 kleineren Oeffnungen an der Peripherie und einer größeren in der Mitte versehen, welche sowohl durch den Eisen- als den Thonboden hindurchgehen, sich nach unten conisch erweitern und einen Rost bilden, welcher die Schmelztiegel N von oben (S. 1092) angegebenen Dimensionen aufnimmt. Der Aschenfall unter MK ist durch ein Gewölbe zugängig und durch einen mit der atmosphärischen Luft communicirenden Canal wird gewöhnlich Zugluft unter den Rost geführt. Seltener findet sich noch ein mit einer Thür verschließbarer Zugang C über dem Rost. Statt eines Blechschornsteins (Dom) kann der Ofen auch mittelst eines seitlichen Fuchses mit einer gewöhnlichen Esse in Verbindung stehen.

Der Oker'sche Tiegelofen für Holzkohlenfeuerung (Fig. 1084) hat im Schacht A, dessen Mündung wie beim vorigen Ofen mit der Hüttensohle egal liegt und mit einem eisernen Deckel a und darauf mit dem beweglichen Blechdome b versehen ist, 6 Fuß Höhe, 6 Fuß Weite im Bauch, 4 Fuß Weite unten, $1\frac{1}{2}$ Fuß Weite oben. Auf dem mit 3 Zoll weiten Löchern versehenen Boden c stehen 7 Tiegel d von 14 Zoll Höhe, 9 Zoll oberem und 4 Zoll unterem lichten Durchmesser um einen achten, wohl etwas größeren e herum. Unter den Rost führt das mit dem Canal f in Verbindung stehende Gewölbe g.

Fig. 1084.



Der neuere Oker'sche Tiegelofen mit Steinkohlenfeuerung hat einen eiförmigen Schacht bei 3 Fuß 10 Zoll größter Weite und 3 Fuß 4 Zoll Höhe. Die abgeplattete Decke hat 2 Fuß Durchmesser. Den Boden bildet ein gemauerter Stern von 3 Fuß 3 Zoll

*) Bethmann in Dingler's Journ. 156, 113.

Durchmesser mit einer Oeffnung in der Mitte, von welcher strahlenförmige Spalten nach der Peripherie hin ausgehen. 1 Fuß unter dem Boden, auf welchem die Tiegel von obigen Dimensionen im Kreise herum stehen, befindet sich der Rost für Steinkohlenfeuerung, von welchem ab die Flamme durch den Stern hindurchgeht, die Tiegel umspielt und dann durch mehrere 4 bis 6 Qu.-Zoll weite Füchse oben in der Peripherie des Ofens in eine Esse abzieht. Schürlochsweite 8 Qu.-Zoll, Höhe des Aschenfalls 1 Fuß 6 Zoll. Die 15 Zoll weite Arbeitsöffnung des Ofens in der Decke ist während des Schmelzens mit einer durch einen eisernen Reif zusammengehaltenen gemauerten Krone bedeckt, welche mittelst Handhaben abgenommen werden kann.

Zu *Iserlohn* hat man Windöfen von 3 Fuß Seite für 2 Tiegel, welche entweder auf dem Roste selbst zwischen den Steinkohlen oder auf einem flachen durchbrochenen Gewölbe über der Feuerung stehen. Zum Zusammenhalten der Flamme bildet ein 6 Fuß hoher Blechmantel den oberen Theil des Ofens. Je zwei Oefen haben meist einen gemeinschaftlichen Schornstein und sind durch mit eisernen Thüren verschließbare Oeffnungen seitlich zugänglich. Die 25 bis 30 Pfd. fassenden Graphittiegel halten 6 bis 8, bei Holzkohlen 12 Schmelzungen aus.

Bei großem Messingverbrauch, z. B. in großen Walzwerken, dient zum Schmelzen wohl ein Flammofen mit tiefem Heerd ohne Tiegel.

Auch kommen die in Fig. 1085 bis 1088 dargestellten über der Hüttensohle befindlichen Constructionen von *Messingöfen mit Benutzung der abziehenden Feuergase* und mit *Unterwind* vor. In Fig. 1085 u. 1086, in $^1/_{60}$ der wirklichen Größe, bezeichnet *a* den Rost, zu welchem die Luft durch im Niveau der

Fig. 1085.

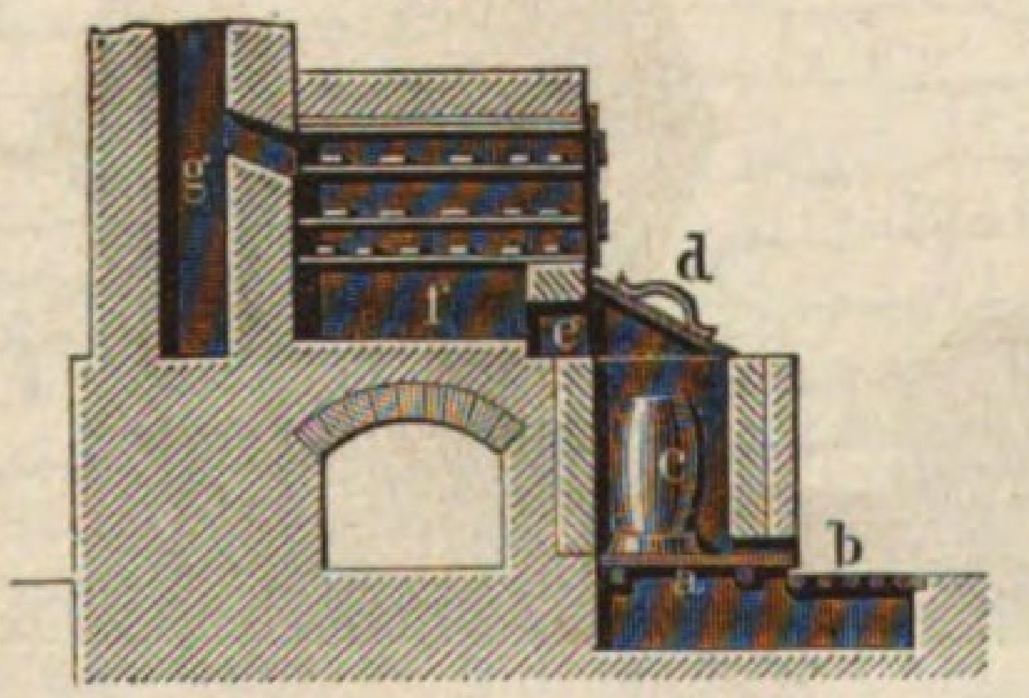
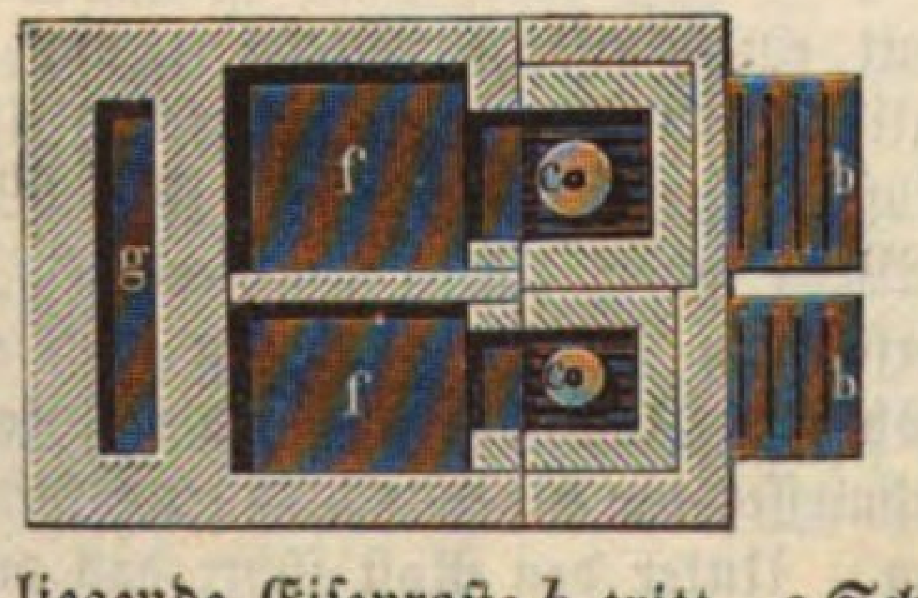
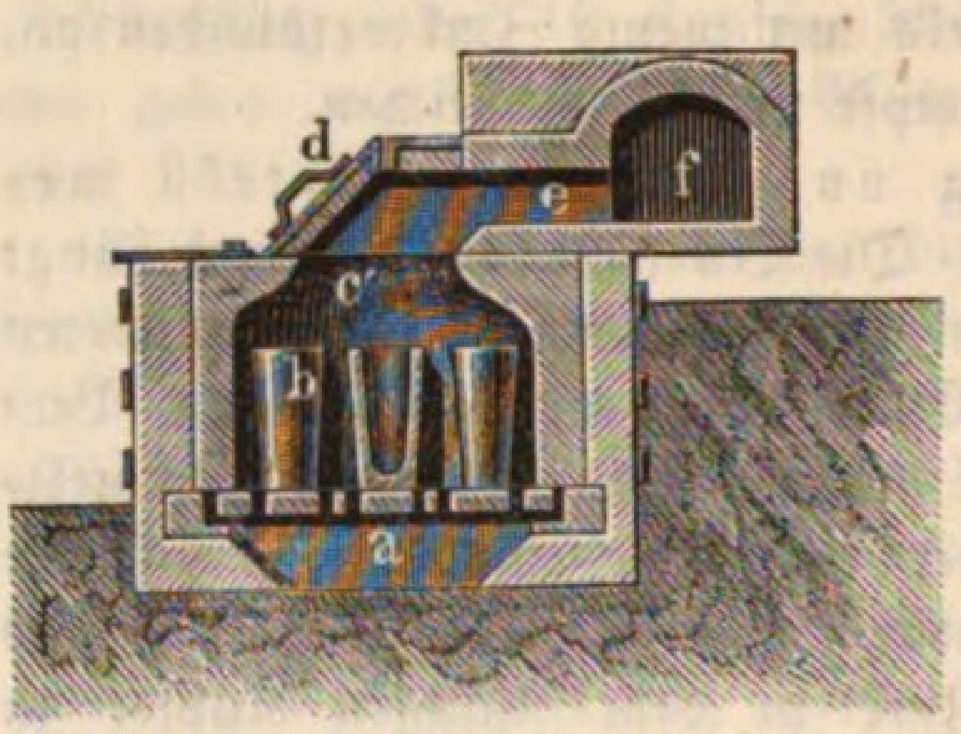


Fig. 1086.



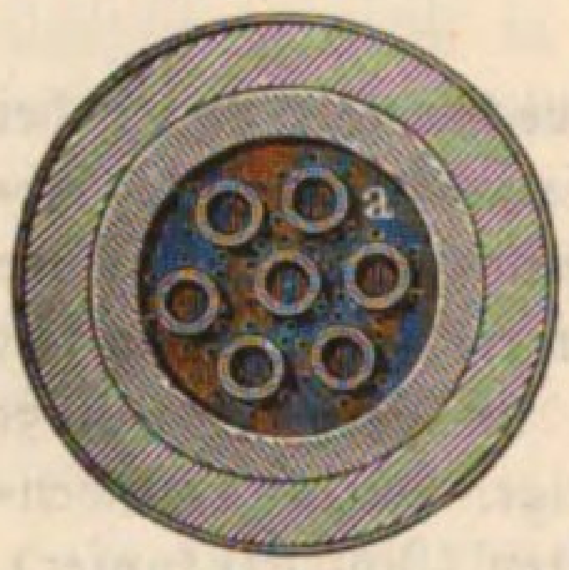
Hüttensohle liegende Eisenroste *b* tritt. *c* Schmelztiegel. *d* Ofendeckel. *e* Fuchs. *f* Räume zum Trocknen der Gießformen durch die abziehende Flamme. *g* Schornstein. Beim Ofen Fig. 1087 u. 1088, $^1/_{80}$ der wirklichen Größe, tritt *Unterwind* unter den durchbrochenen Rost *a*, auf welchem 7 Tiegel *b* in dem $3^1/_2$ Fuß weiten Ofen *c* stehen. *d* Ofendeckel. *e* Fuchs. *f* zur Esse führender Canal, in welchen mehrere Oefen münden.

Fig. 1087.



Das *Verfahren beim Schmelzen* war in dem früheren *Holzkohlentiegelofen zu Oker* (Fig. 1084) folgendes: Man bringt die für 7 Tiegel berechnete Beschickung von Messingkrätz-Feilspänen, Dreh- und Schabspänen etc. in einen großen kupfernen Kessel neben der Ofenmündung, schüttet Kohlenstaub darauf, hebt dann mittelst einer langen Zange durch zwei eigenthümliche Handgriffe einen der sieben an der Peripherie stehenden rothglühenden Tiegel aus dem Ofen, setzt ihn neben dem kupfernen Kessel in eine runde Vertiefung, wobei man die den Tiegel festhaltende Zange in einer hölzernen Gabel ruhen läßt, giebt zu unterst in den Tiegel aus dem großen Kessel mittelst eines kleinen Kessels etwas von dem Gekrätz- und Kohlenstaubgemenge, darauf das abgewogene Kupfer und Zink in Stücken, füllt den Rest des Tiegels mit dem kohlenstaubhaltigen Gekrätz nahezu an, setzt den Tiegel wieder an seinen Platz, holt einen zweiten herauf und verfährt mit den übrigen sieben in vorhinniger Weise, indem man den in der Mitte stehenden (*Königstiegel, Gießer*) unbesetzt läßt. Die Beschickung für die sieben Tiegel besteht bei Tafelmessing aus 120 Pfd. gutem (Drontheimer etc.) Kupfer, 60 Pfd. schlesischem Zink und 54 Pfd. gutem Abfallmessing, zusammen von 234 Pfd., wovon demnächst zwei Tafeln gegossen werden (Analyse S. 1086); zu Stückmessing nimmt man $21^1/_2$ Pfd. altes Kaufmessing, 36 Pfd. Unterharzer Kupfer, 22 Pfd. Unterharzer Zink und $60^1/_2$ Pfd. Krätz von der Messingbereitung (alljährlich gepocht und gewaschen), zusammen 140 Pfd. und erhält davon ein Product von der S. 1085 angegebenen Zusammensetzung.

Fig. 1088.



Die Tiegel im Ofen werden mittelst einer Schaufel mit kleinen Kohlen vollends gefüllt, dann auf den Heerd und um die Tiegel herum 3 Füllfaß voll grober Kohlen gestürzt, der Blechschlot auf die Ofenmündung gesetzt und etwa $2^1/_2$ Stunden, je nach der Qualität der Kohlen wohl etwas länger oder kürzer geschmolzen. Gegen das Ende des Schmelzens hebt man den Schlot ein paar Mal ab und schiebt Kohlen auf die Löcher in der Sohle, damit die Tiegel nicht kalt geblasen werden, auch wirft man mittelst eines gekrümmten Eisens die kleinen Kohlen aus den Tiegeln, worauf die Legirung zum Ausgießen fertig ist. Man verbraucht zu obiger Beschickung etwa $1^1/_5$ Maß (12 Cubikfuß) à 75 Pfd. Kohlen. Bei dem *Okerschen Steinkohlentiegelofen* ist die Schmelzung nach 2 Stunden eingetreten, alle 8 Tiegel werden gefüllt und man erhält für Tafel-

messing Platten von verschiedenem Gewicht, z. B. von 100, 80, 63 ꝛc. Pfd. Eine Beschickung zu einer 105-pfündigen Tafel besteht aus 34 Pfd. Mansfelder Rosettenkupfer, 17 Pfd. schlesischem Zink, 34 Pfd. Abfallmessing und 20 Pfd. altem Messing, wobei der Abgang etwa 4 Pfd. beträgt. Man spart in diesem Ofen gegen den alten Holzkohlenofen wesentlich; ersterer erfordert durchschnittlich 2,05 Maß Kohlen pr. Ctnr. Product, letzterer 0,17 Maß Kohlen und 0,8 Balgen à $2\frac{1}{2}$ Cubikfuß hannov. Steinkohlen.

Zu Hegermühl am Finowcanal besteht die Beschickung für 8 Tiegel aus 110 Pfd. Gaarkupfer, 48 Pfd. Zink und 82 Pfd. Abfall von früheren Schmelzungen, zusammen 240 Pfd. und die erhaltenen Gußplatten wiegen bei 5 bis 8 Pfd. = 2 bis 3,3 Proc. Abgang 232 bis 235 Pfd. Man schmilzt mit Steinkohlen zuerst den Abfall ein, trägt dann die Hälfte des Zinks mit Kohlenstaub nach, darauf die Hälfte des Kupfers, ebenfalls mit Kohlenstaub bedeckt, und zuletzt in gleicher Weise das übrige Zink und Kupfer. Bei einem Verbrauch von 10 Scheffel Kohlen dauert das Schmelzen $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden. In Iserlohn halten die Graphittiegel 25 bis 30 Pfd., das Schmelzen dauert 2 Stunden und der Steinkohlenverbrauch beträgt pr. Ctnr. Messing 1 Ctnr. Das sehr dehnbare Messingblech zu Prägwaaren enthält 25 bis 30 Proc. Zink. Durch Einschmelzen von Messingabfällen, denen vorher durch einen Magneten eingemengte Eisentheile entzogen worden, stellt man hier ein hartes und sprödes Gußmessing dar. Für hart zu löthende Sachen wendet man in Iserlohn und zu Knöpfen in Lüdenscheid sogen. 12-löthiges Messing an, welches 12 Zink auf 32 Kupfer, also 72,73 Kupfer und 27,27 Zink enthält und das Löthen sehr gut verträgt; ordinäres, aber noch brauchbares 16-löthiges Messing von Lüdenscheid enthält 66,6 Kupfer und 33,4 Zink. Die 3- und 6-löthigen Lüdenscheider Knopfbleche gehören zu Tomback und weißes Knopfmetall besteht aus 20 Kupfer und 80 Zink.

Der Zinkverlust beim Messingschmelzen durch Verflüchtigung und Aschenbildung beträgt etwa 3 Proc. und man pflegt wohl zur Ersetzung dieses Verlustes auf 1 Pfd. einzuschmelzendes Messing 3 Loth Zink zu rechnen. Nach Bischof wirkt der beim Messingschmelzen entstehende Rauch nicht durch seinen Gehalt an Zink auf die Arbeiter oder die Umgebung schädlich, wohl aber auf letztere durch den Rauch des Brennstoffes. Bobierre (Dingler's Journ. 174, 138) hat auf den Zinkverlust beim Gießen und heißen Auswalzen des Messings aufmerksam gemacht. Eine Legirung mit 44 Proc. Zink im Augenblicke des Gusses ergab nach kaltem Auswalzen bei 8,3623 spec. Gew. 40,97 Proc., nach heißem Auswalzen bei 8,3491 spec. Gew. 40,54 Proc. Zink, eine Legirung mit 40 Proc. beim Guſſe resp. 36,19 und 35,27 Proc. Zink.

Behuf Gießens des Messings nimmt man den mittleren Tiegel (Königstiegel) aus dem Schmelzofen heraus, stellt ihn in eine neben der Ofenmündung befindliche viereckige Vertiefung (Monthal, Mundal), welche vorher mit glühenden Kohlen abgewärmt und zum Theil noch damit gefüllt ist, so daß sie den Tiegel umgeben, und entleert dann den Inhalt der 7 Tiegel darein, wenn man einen größeren Guß machen will. Für kleinere Güsse giebt man wohl den Inhalt von 3 Tiegeln in einen vierten, der ebenfalls beschickt war. Beim Eingießen zieht man mit einer eisernen Kratze die Kohlen ab und hilft durch Krätzern der leichteren Entleerung der Tiegel nach. Sofort nach dem Guß werden die leeren Tiegel in den mit einem Deckel versehenen Ofen zurückgebracht und alsbald wieder besetzt. Beim Ausgießen der einzelnen Tiegel ruhen dieselben beim Umkippen auf einer Eisenleiste an der einen Seite der Vertiefung. Der gefüllte Königstiegel wird mit Kohlenlösch bedeckt, unter den glühenden Kohlen etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen gelassen, die Oberfläche von Lösche und Oxyd gereinigt (das Mundiren), der Inhalt des Tiegels mit einem eisernen Rührstab (Kaliol, Conjoureisen) einige Mal umgerührt, von zwei Arbeitern mittelst einer vierarmigen Zange gefaßt und behuf Darstellung von Stück- oder Gußmessing in nasse Sandformen gegossen, welche behuf leichteren Zerschlagens des Gußstückes durch Einschnitte gebildete quadratische Felder enthalten (Würfelform). Zu Oker gießt man den Inhalt von 7 Tiegeln (S. 1094) in zwei solcher Formen, welche dadurch hergestellt werden, daß man ein hölzernes Modell von 1 Fuß $7\frac{3}{4}$ Zoll Länge und 9 Zoll 2 Linien Breite an der Grundfläche, 1 Fuß $7\frac{1}{4}$ Zoll Länge und 8 Zoll 11 Linien Breite oben bei 2 Zoll Höhe und 18 Würfeln die Würfel nach oben auf ein Lehrbrett setzt, um das Modell einen eisernen Rahmen legt, diesen anfangs mit einem hölzernen, dann mit einem eisernen Stampfer voll nassen Sand stampft, zuletzt mit einer eisernen Kugel von 6 Zoll Durchmesser walzt, abstreicht, den Rahmen umkehrt und die Form herausnimmt. Nach etwa 20 Minuten ist das Gußstück erkaltet, worauf dasselbe ausgehoben und nach völliger Abkühlung von Sand gereinigt wird. Behuf Darstellung von Gußwaaren wird das Stückmessing in Thon- oder Graphittiegeln in Windöfen umgeschmolzen und in getrocknete Formen von Lehm oder fettem Sand gegossen, weil die Gegenstände in nassem mageren Sande eine zu rauhe Oberfläche bekommen. Zu fetter Sand wird mit Kohlenstaub gemengt, zu magerer dadurch fetter gemacht, daß man denselben pocht, siebt, mit einem wäßrigen dicken Brei von Weizenmehl und Kienruß überdeckt und nochmals pocht. Das Weizenmehl (statt mit Wasser auch wohl mit dünnem Mörtelkleister, Dextrinlösung, dünnem Zuckersyrup oder Hefe angemacht) macht den Sand bindender, der Kienruß giebt Zähigkeit und gestattet ein Austreten von Luft und Wasserdämpfen beim Gießen. Zu stark abgekühltes Metall füllt die Form unvollständig, wenn zu heiß, so wird der Guß leicht porös. Das Eingießen muß ohne Absetzen des Strahles geschehen, weil sonst unganze Partien (Kaltguß) entstehen. Zu Oker erhält man von 100 Pfd. Einsatz durchschnittlich 60 Pfd. fertige Waare, 16 Pfd. Krätzmessing, 18 Pfd. Dreh- und Feilspäne und 6 Pfd. Abgang.

Zur Darstellung von Tafelmessing geschieht das Gießen der Platten häufig zwischen Granitsteinen, ohne daß man, wie bei Stückmessing, den Gießtiegel zuvor etwas abkühlen läßt. Nur der grobkörnige Granit

eignet sich für Gießsteine, weil derselbe einen Lehmüberzug gut annimmt. Der feinkörnige ist zu hart. In Frankreich verwendet man Granitplatten von Basanches, in Deutschland solche aus der Oberpfalz, von Pirna oder aus dem Harz (Okerthal). Die Zubereitung der Steine, welche in Oker 6 Fuß lang, 3 Fuß breit und 1 Fuß 4 Zoll dick sind, geschieht in der Weise, daß man den Unterstein möglichst horizontal legt, ihn befeuchtet und mit hölzernen Brettern einen dicken Brei aus 2 Th. gepochtem und gesiebtem Lehm, 1 Th. Sand und Wasser etwa 2 Linien dick aufträgt. Nach 1/4 Stunde zieht der Stein an, d. h. er hält den Ueberzug fest und wird dann unter den überstreichenden Holzbrettern immer steifer. Schwieriger ist die Zubereitung des Obersteins, welcher an dem ihn umgebenden Eisenband in Ketten vertical an einem Krahne aufgehängt ist und mit seiner Unterseite im Niveau des Untersteins (wie ein aufgeklapptes Buch) auf einer Eisenleiste ruht, welche an dem den Unterstein umgebenden Eisenbande befestigt ist. Nachdem der Kührlehm (Gemenge von Lehm und Sand) auch mit Kuhmist überzogen, wird der Ueberzug in der Weise getrocknet, daß man zwischen die rechtwinklig stehenden Steine kupferne Kessel mit glühenden Kohlen hängt. Man legt nun auf die beiden langen und die eine schmale Seite des Untersteins Eisenstäbe von der Dicke der zu erzielenden Messingplatte, während sich an der anderen schmalen Seite der mit Lehm überzogene und am Eisenband befestigte eiserne Einguß befindet, läßt mittelst Krahns und Kette den Oberstein auf den Unterstein herab, preßt beide Steine mittelst Zwingen und Keile zusammen, bringt die auf einem Holzgerüst und einer Walze ruhenden Steine mittelst des Krahns in eine etwa 45° gegen den Horizont geneigte Lage, gießt das flüssige Messing in continuirlichem Strahl in den Einguß, bringt die Steine sofort nach dem Gusse in die horizontale Lage, löst die Zwingen, klappt den Oberstein auf und nimmt die Messingplatte heraus. Läßt man sie zu lange in der Form liegen, so wird der Ueberzug zu sehr angegriffen. Zu Oker goß man zwischen zwei Steinen 8 Platten von 5 Fuß Länge, 2 1/2 Fuß Breite und 1/2 Zoll Dicke, bevor der Ueberzug von Kuhmist erneuert wurde, in der Weise, daß man Montags und Dienstags zwischen 2 Paar Steinen 16 Platten goß, Mittwochs den Ueberzug erneuerte, Schmelzgut vorrichtete ꝛc., Donnerstags und Freitags wieder 16 Platten goß und Sonnabends untersuchte, ob die trockne Lehmschicht noch horizontal. Erhabene Stellen wurden mit Feile oder Schleifstein abgerieben, Vertiefungen ausgefüllt. Etwa alle 8 Wochen werden die Steine, wenn der Decklehm sehr schadhaft geworden, in der Weise geebnet oder gescheuert, daß 10 Mann den Oberstein auf dem Unterstein bei dazwischen gebrachten Messingkörnern (Steinkupfer) hin und her ziehen, welche letzteren beim Gießen aus dem Tiegel spritzen und durch Verwaschen des Krätzes gewonnen werden. Sodann werden die Steine gewaschen, indem man Wasser darauf gießt und sie mit einem Besen abfegt, worauf sie durch zwischengebrachte glühende Kohlen durchwärmt und mit einem neuen Ueberzug versehen werden. Zum Zusammenhalten der Wärme von einem Gusse zum anderen werden die Steine wohl nach herausgenommenen Tafeln in wollene Decken gehüllt. Behuf Darstellung von Messingblech oder Draht werden die Messingtafeln in etwa 3 Zoll breite Streifen (Drahtband) und dann in viereckige Stücke (Beckenmessing) zerschnitten*), welche zur Blechfabrikation verwendet werden. Die Tiegel werden auch außer der Schmelzzeit im Ofen in Gluth erhalten.

Da die großen zwischen Granitsteinen gegossenen Platten auf der Oberfläche nicht selten Fehlstellen zeigen und doch in kleinere Stücke zerschnitten werden müssen, so ist es ein wesentlicher Fortschritt gewesen, kleinere Platten in Sandformen mit Eisenrahmen zu gießen, welche in einem an zwei Seiten mit einer Feuerung versehenen gewölbten Trockenofen zum scharfen Trocknen an Eisenstangen aufgehängt werden. Die Oberfläche solcher kleinen Platten ist glatter und zum Walzen geeigneter, auch der Abfall geringer, weil man nicht, wie bei den großen Platten aus Granitformen, ein fehlerhaftes Stück Messing abzuschneiden braucht. In Iserlohn, Wien, Oker u. a. gießt man jetzt Platten von verschiedener Größe in Sand, z. B. in Oker von 80, 63, 46 Pfd. ꝛc., nachdem der Inhalt dreier Tiegel aus dem Steinkohlenofen (S. 1094) in einen vierten gegossen und dessen Oberfläche von Kohlenstaub und Oxyd gereinigt (mundirt) ist. Wegen zu schnellen Erstarrens giebt das Messing in gußeisernen Formen fehlerhafte Tafeln; thönerne Platten liefern zwar gute Güsse, zerspringen aber leicht.

Weitere Verarbeitung des Messings. Das Stückmessing wird in oben (S. 1098) angegebener Weise zu Gußwaaren verwendet, welche man wohl noch in bereits (S. 1053) erwähnter Weise mit gewissen Ueberzügen (Firniß, Bronze, Gold, Silber, Zinn ꝛc.) versieht.

Das Poliren der Gegenstände geschieht am besten auf der Drehbank mit oder aus der Hand mit Wasser und Ochsengalle oder Weinstein, oder um das Metall dunkler und goldfarbiger zu machen, mit einem Gemenge von Kreide und Schwefel. Auch reibt man die Gegenstände wohl mittelst Stearinöls und Wiener Kalks aus der Hand ab.

Aus dem Tafelmessing werden unter anderen folgende Artikel angefertigt:

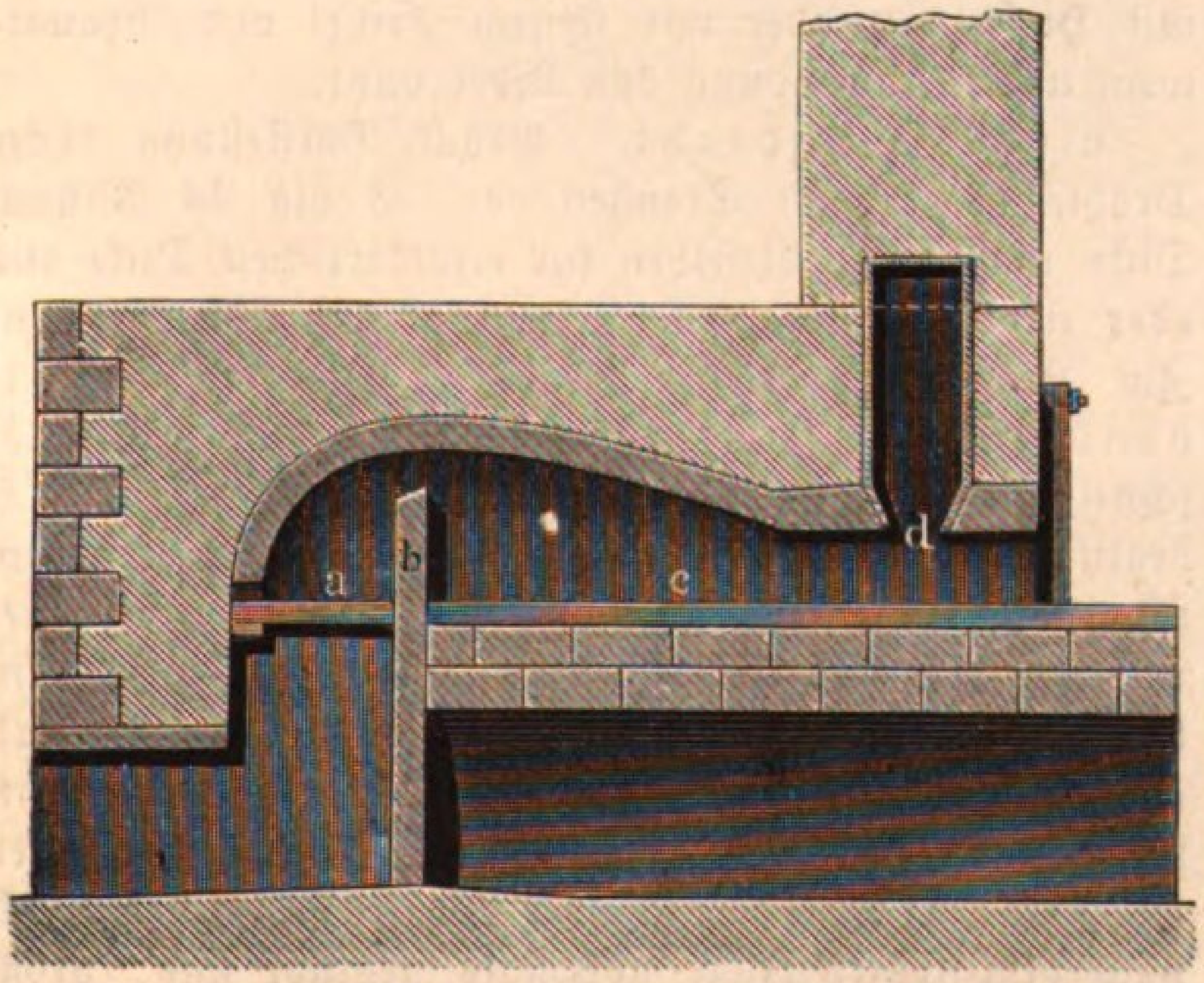
a) Messinggefäße (Kessel ꝛc.). Das Beckenmessing wird z. B. in Oker unter nicht zu großen Scharf- und Breithämmern unter wiederholtem Ausglühen der Länge und Breite nach bis zu etwa 1/8 Zoll Stärke kalt ausgehämmert, in viereckige Stücke und nach weiterem Aushämmern in runde Scheiben geschnitten, deren 5 (ein Gespann) man einbindet, d. h. auf eine größere Scheibe legt und deren Rand über dieselben biegt, das Gespann geglüht unter einem Tiefhammer ausgerundet, mittelst Rundhämmern in die Kesselform gebracht, der Boden mit Platthämmern, die Seiten (Zargen) mit einem Handhammer gerichtet, die 6 schwarzen Schalen aus einander genommen, die

*) Maul- und Kreisscheere für Messingplatten: Zeichnungen des Vereins Hütte 1863, 4 d.

Ränder abgeschnitten, steifgehämmert*), Draht in den Rand eingelegt, etwaige Fehlstellen gelöthet, auch äußerlich wohl ein schwarzer Ueberzug gegeben. 100 Pfd. Kesselblech liefern 82 Pfd. fertige Schalen, 17 ½ Pfd. Abfallmessing und ½ Pfd. Glühabgang bei einem Verbrauch von ½ bis ⅝ Malter à 80 Cubikfuß Brennholz. 100 Pfd. schwarze Schalen liefern 90 Pfd. fertige Kessel, 9¾ Pfd. Schalenabgang und Abschnitt und ¼ Pfd. Drehspan. Auf manchen Werken werden die Kessel unter einem Preßwerke gedrückt, statt gehämmert (Hegermühl).

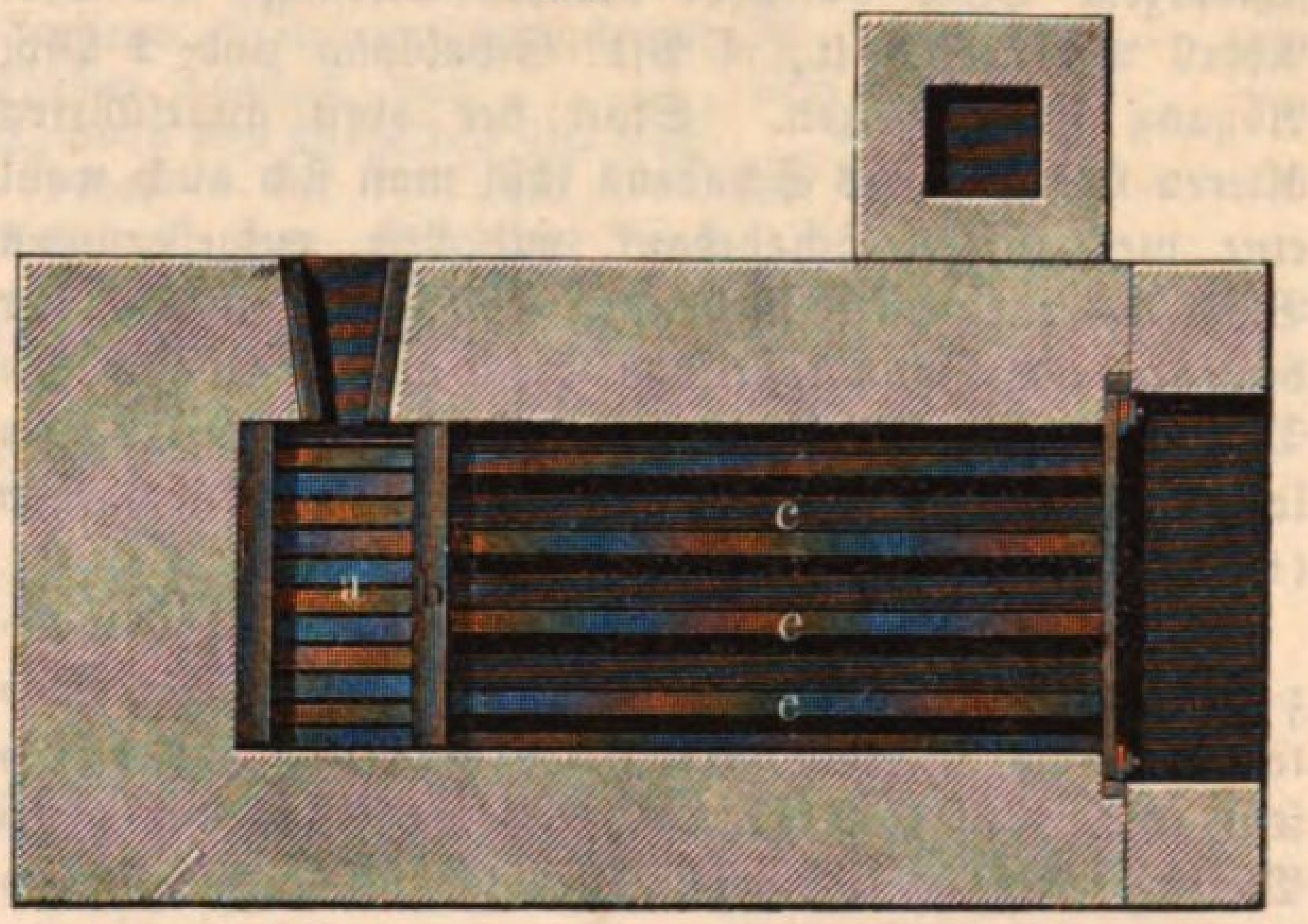
b) Messingblech (Laiton, Latun). Dasselbe wird jetzt weit seltener durch Schlagen unter leichten Hämmern und Ebenen mittelst eines Polirhammers mit breiterer Bahn hergestellt, als durch Walzen**). Bis zu einem gewissen Grad ausgewalzte Bleche werden zuweilen unter Hämmern noch weiter ausgeplattet und steifer gemacht (Rausch- oder Knittergold). Auch werden wohl dickere Platten durch etwas Hämmern zum Walzen vorbereitet. Nach jedem Durchgang durch die Walzen wird das Blech in einem Glühofen***) ausgeglüht, zur Erzielung größerer Dehnbarkeit abgelöscht (S. 1081), dann bis zu der mittelst eines Mikrometers genau zu bestimmenden Stärke kalt ausgewalzt, wenn man nicht schmiedbares, in der Hitze zu walzendes Messing (S. 1080) hat. Vor dem Walzen bestreicht man die Bleche mit Oel, auch wohl die Walzen. Das Messingblech ist weich, wenn man dasselbe nach dem letzten Walzen nochmals glüht und ablöscht; nach dem Ausglühen noch einige Mal kalt gewalzt, wird dasselbe hart und federnd. Der Messingglühofen (Fig. 1089 u. 1090) hat zu Oker z. B. einen 4 Fuß langen und 2 Fuß breiten Rost a, die Feuer-

Fig. 1089.



brücke b ragt 1 Fuß 9 Zoll über dem mit dem Rost egal liegenden Heerd c von 9 Fuß Länge und 4 Fuß Breite empor. Das Ofengewölbe ist hinter der Feuerbrücke 2 Fuß 3 Zoll hoch, die Fuchsöffnung d liegt 1 Fuß 2 Zoll über dem Heerd. Die Bleche ruhen auf Schienen e, so daß sie auch unterwärts von der

Fig. 1090.



Flamme bespielt werden können. Zu Hegermühl hat man einen Ofen von 18 Fuß und einen kleineren von 8½ Fuß Länge.

Häufig geschieht das Glühen von Messingblechen und Drähten auf einem auf Rädern und Schienen ruhenden Heerdboden, der nach jeder Charge mit dem darauf ausgeglühten Fabrikat aus dem Ofen gezogen und durch einen zweiten beladenen Wagen ersetzt wird. Hierbei tritt der Uebelstand ein, daß durch den für die Bewegung des Wagens und die Ausdehnung des Bodens nöthigen Zwischenraum sehr viel kalte Luft zwischen Heerdboden und Ofen in den Glühraum strömt und den Ofen abkühlt, wodurch die Glühzeit verlängert und der Brennmaterialverbrauch vergrößert wird. Durch eine Dichtung mit Sand ist dieser Uebelstand einfach und zweckmäßig in verschiedenen Messingfabriken beseitigt worden. Auf beiden Seiten des Ofens laufen auf dessen ganze Länge unter dem Heerdboden gußeiserne Heerdplatten, deren Winkel nach unten gekehrt sind. Hierzu entsprechend sind mit gehörigem Spielraum an beiden Seiten des Wagens nach oben gekehrte Winkelschienen so angebracht, daß an dem Wagenrade eine Art Rinne gebildet wird, welche man mit feinem Sande ausfüllt. Beim Einschieben des Wagens in den Ofen senken sich die Winkelschienen des Ofens in den Sand und bilden bei jeder Ausdehnung und Zusammenziehung einen guten Luftverschluß. Diese Einrichtung vermindert den Brennmaterialverbrauch um ein Drittel.

Die mit einer schwarzen Haut von Kupferoxyd überzogenen Bleche kommen zum Beizen mit Holzessig, gewöhnlich verdünnter Schwefelsäure, zuweilen auch sauren Mutterlaugen von Vitriol- und Alaunwerken. Nach dem Abwaschen in fließendem Wasser, auch wohl Abscheuern mit nassem Sand, Abspülen und Trocknen werden sie durch Schaben auf der einen Seite blank gemacht, während die andere matt bleibt. Zu diesem Zwecke spannt man das Blech auf der ovalrunden Schabebank von Lindenholz von 7 bis 8 Fuß Länge und 16 bis 18 Zoll Dicke mittelst eines eisernen Ringes fest und schabt die mit Rüböl bestrichene Blechseite systematisch Strich neben Strich mit einem gebogenen

*) Oeri über Abhämmerung, Steifung und Elasticität des Messings in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 115, 50.

**) Messingwalzwerk: Hütte 1863, Nr. 4 a bis d; Schmidt, Skizzenbuch 1864, 2. Abth., Taf. 8 und 9.

***) Glühofen für Messingplatten: Hütte 1863, Nr. 4 c.

Messer mit zwei Handhaben, dessen Schneide umgebogen ist (Grat hat). Je mehr Grat, desto tiefer schaben die Messer; das Oel vermindert deren Stumpfwerden. Zu Oker erfolgen beim Beizen und Schaben von 100 Pfd. schwarzem Blech 82 Pfd. blankes Messing, 12 Pfd. Abfall und Abschnitt, 4 Pfd. Schabspan und 2 Pfd. Abgang beim Beizen. Statt der oben angeführten älteren Methode des Schabens läßt man sich auch wohl eine mechanische Schabebank mit dem aufgespannten Blech unter einem feststehenden Hobeleisen hin und her bewegen oder man läßt das Blech auf einem schrägen Tisch unter einer sehr schnell umlaufenden, mit aufgeleimtem Smirgelpulver bekleideten Walze durchgehen (trocknes Absmirgeln).

Man unterscheidet im Handel blankes und schwarzes Messingblech, letzteres nur in den dicksten Sorten ($^1/_{10}$ bis $^1/_2$ Zoll dick); Rollmessing, die dünnsten, dicht zusammengerollten Bleche (0,12 bis 0,46 Meter breit, 0,4 bis 0,12 Millim. dick und von verschiedener Länge), welche z. B. zu geprägten und gedrückten Arbeiten verbraucht werden, z. B. in Gewichten von 6 bis 8 Pfd.; Buchmessing, Latun, Laiton, die dicken, einige Mal umgebogenen und flach zusammengelegten Bleche (1 bis 5,5 Meter lang, 0,18 bis 0,26 Meter breit und 0,3 bis 2 Millim. dick); Tafelmessing, die dicksten schlichten Tafeln (gewöhnlich 0,30 bis 0,65 Meter breit, 1 bis 17 Millim. dick und von verschiedener Länge), Trommelblech und Uhrmachermessing sind hart oder federhart gewalzt (S. 1081). Die dünnste Sorte Messingblech, das Knitter- oder Rauschgold von $^1/_{90}$ bis $^1/_{65}$ Millim. Dicke wird auf die Weise erhalten, daß man unter den Walzen papierdünn gestrecktes und blank gebeiztes Blech in 40 bis 80 auf einander liegenden Tafeln unter einem Schnellhammer mit 300 bis 400 Schlägen pro Minute höchst dünn ausplattet, wobei das Blech gleichzeitig hohen Glanz und bedeutende Steifigkeit erhält.

Um gegossene und aus Messingblech auf der Drehbank gedrückte oder in Formen gestampfte Gegenstände von ihrem oxydischen Ueberzuge zu befreien und die eigentliche Messingfarbe in ein höheres und feurigeres Gelb zu verwandeln, werden dieselben dem Gelb- oder Abbrennen*) unterworfen, wozu eine große Anzahl von Vorschriften gegeben ist. Diese laufen darauf hinaus, den Gegenstand so lange in mit 10 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure zu lassen (Vorbeize, Pöckeln), bis die Oxydhaut verschwunden ist; dann taucht man den gewaschenen Gegenstand behuf des Gelbwerdens in starke Salpetersäure oder ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Salpetersäure (Schnellbeize), wodurch mehr Zink als Kupfer aufgelöst wird und die Oberfläche ein blankes, goldähnliches Ansehen erhält. Salpetersäure allein giebt leicht einen grünlichen gelben Ton. Ein Zusatz organischer Substanzen (Ruß, $^1/_{10}$ Schnupftaback, Sägemehl, Theer) wirkt auf die Entwicklung von salpetriger Säure hin, welche besonders wirksam zu sein scheint. Auch giebt man wohl noch etwas Kochsalz oder Salzsäure hinzu. Wesentlich ist, daß man das Entfernen des Gegenstandes aus der Schnellbeize und das Einbringen in Wasser schnell ausführt, da sonst die hochgelbe Farbe wieder verschwindet und eine schmutzige dunkle Färbung eintritt.

*) Bischof, Das Kupfer, 1865, S. 186; Karmarsch, Mechanische Technol., 1866, I. 422; Dingler's Journ. 138, 316; 139, 213; 154, 145; 166, 226; Wagner's Jber. 1858, S. 76; Polyt. Centralbl. 1859, S. 673.

Sollen die gelbgebrannten Artikel matt erscheinen, so muß man sie dem Sieden oder Mattiren in der Mattbeize unterwerfen. Letztere erhält man durch Auflösen von 1 Pfd. Zink in 3 Pfd. Salpetersäure von 36° B. und Zusatz zu einer Mischung von 8 Pfd. Salpetersäure und 8 Pfd. Schwefelsäure in einer Porzellanschale. Der Gegenstand wird so lange in der siedenden Flüssigkeit gelassen (etwa $^1/_2$ Minute und länger), bis die stürmische Entwicklung von salpetriger Säure aufhört und der Ueberzug gleichmäßig geworden. Durch Zusatz von Zinklösung oder Schwefel-Salpetersäure regulirt man eine zu starke oder zu schwache Wirkung der Mattbeize. Da die Gegenstände bei dem Mattiren einen unansehnlichen dunkelgraugelben oxydischen Ueberzug erhalten, müssen sie nur ganz kurze Zeit nochmals in concentrirter Salpetersäure oder einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure hin und her bewegt werden, worauf man in Wasser oder warmem potaschehaltigen Wasser abspült, in Sägemehl trocknet und das schöne Matt gewöhnlich durch einen Firniß schützt. Besonders im Kreise Iserlohn werden viele derartige Waaren fabricirt.

Emaille haftet auf Messing nicht; dasselbe muß zuvor verkupfert werden (Polyt. Centr. 1862, S. 1302). Vom Schwärzen und Bronziren des Messings war bereits S. 1057 die Rede. — Das Putzen von mit Grünspan überzogenem Messing geschieht auf die Weise, daß man dasselbe erst mit zu gleichen Theilen Wasser verdünnter Salzsäure bestreicht, dann mit Hirschhorn oder mit feinem Tripel und Branntwein unter Anwendung von Leder putzt.

c) Messingdraht. Behuf Darstellung dicker Drähte gießt man Stangen von 18 bis 24 Millim. Dicke und walzt dieselben zur erforderlichen Dicke aus oder zieht sie auf einem Kettenzuge hinreichend dünn. Zur Herstellung dünner Drähte walzt man Drahtband (S. 1100) bis zur erforderlichen Stärke aus, schneidet die Platte mittelst einer Wasserscheere in quadratische Streifen (Regale, Riegel), glüht dieselben, schmiert sie mit Unschlitt ein und zieht sie auf einer Leier-, Rollen- oder Scheibenziehbank ähnlich wie Eisendraht (II. 315) unter wiederholtem Ausglühen kalt aus, indem man den Durchmesser mittelst der Drahtlehre (II. 317) prüft. Dickere Drahtsorten kommen wohl schwarz in den Handel und sie besitzen, weil sie nach dem letzten Zuge nochmals geglüht sind, große Weichheit und Biegsamkeit. Zur Herstellung blanken oder lichten Drahtes wird derselbe nach fertigem Ziehen in mit 20 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure gebeizt, in einer Auflösung von rohem Weinstein ausgekocht, mit Wasser abgescheuert und, je nachdem derselbe weicher oder härter ausfallen soll, mit Schweinefett bestrichen entweder nur einmal durch ein Ziehloch von dessen enger Seite her (lichtweicher Draht) oder noch mehrmals auf gewöhnliche Weise gezogen

(lichtharter Draht). Statt rund zieht man den Draht für verschiedene Anwendungen auch oval, quadratisch, keilförmig (Schwalbenschwanzdraht), halbrund, herzförmig (Sammtnadelndraht) und von sonstigen Façons. Man bezeichnet wohl die dicksten Drahtsorten bis solche von 1,5 Millim. Durchmesser mit Musterdraht, alle feineren mit Scheibendraht. In der Gegend von Iserlohn wird der Messingdraht vielfach zu sogenannten Panzerwaaren verarbeitet, worunter man alle Arten von Drahtgeweben begreift (Drahtgeflechte, Stifte, Stecknadeln, Fischangeln, Haken und Oesen ꝛc.). Nach Holland ausgeführte weiß gesottene und mit blauer oder weißer Oelfarbe angestrichene Drahtgerippe in Frauenmützen nennt man Carcasse. Zu Oker erfolgen von 100 Pfd. Drahtband 88 Pfd. schwarzer Draht, 11 $^1/_4$ Pfd. Abfall und $^1/_4$ Pfd. Glühabgang; von 100 Pfd. schwarzem Draht 96 Pfd. blanker Draht, 1 Pfd. Abfall und 3 Pfd. Beizabgang.

Cementirter Kupferdraht (auch wohl leonischer Draht, S. 1060, genannt), von Goldfarbe, aber leicht oxydirbar und schwarz werdend, wird auf die Weise erhalten, daß man glatte runde Kupferstangen von etwa 2 Fuß Länge und 1 Zoll Dicke in seitliche Oeffnungen eines oblongen Gußeisenkastens einlegt, so daß sie frei liegen, die Enden aber aus dem Kasten hervorstehen. Nachdem auf den Boden des Kastens Zinkgranalien und Salmiak gethan, wird der Kasten erhitzt, wobei die aufsteigenden Zinkdämpfe die öfters gedrehten Kupferstangen oberflächlich, aber auf eine geringe Tiefe in Messing verwandeln. Die Stangen vereinigen die Dehnbarkeit und Weichheit des Kupfers mit der goldähnlichen Farbe des Messings, ohne jedoch den Werth des vergoldeten Kupferdrahtes zu haben. Die Stangen werden nach dem Erkalten gebeizt und wie früher beim leonischen Draht (S. 1060) angegeben gezogen und der Draht entweder in Ringen (Schwertdraht) oder in Spulen (gezogenes Messing) in den Handel gebracht.

2) **Rothguß (Rothmessing).** Derselbe unterscheidet sich vom Gelb- oder Messingguß durch den größeren Kupfergehalt (mit 80 Proc. und mehr) und wird besonders da angewendet, wo Weichheit, große Dehnbarkeit (kleine feine Arbeiten aus Blech und Draht) und röthere Farbe (z. B. bei zu vergoldenden Waaren) in Rücksicht kommen. Zuweilen enthält auch der Rothguß einen Zinn- oder Bleigehalt. Die Darstellung und weitere Verarbeitung des Rothgusses geschieht ganz ähnlich wie die des Gelbgusses, weshalb in Folgendem nur die hauptsächlichsten in der Technik angewendeten hierher gehörigen Legirungen aufgeführt werden sollen:

a) Tomback von kupfer- bis orangerother Farbe, je nach dem Zinkgehalt (18 bis 8, zuweilen bis 2 Proc.), sehr dehnbar und zu Gußwaaren sehr geeignet. Wegen der mehr als beim Messing variirenden Zusammensetzung nennt man wohl zu deren Kenntnißnahme das Product 5-, 6- ꝛc. löthig und bezeichnet damit die Theile Zink, welche mit 32 Th. Kupfer vereinigt sind (Lüdenscheid).

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.
Tomback bis zu den feinsten Güssen	87	13	—	—
Englisches Gußtomback	86,38	13,61	—	—
Okersches Tomback	85	15	—	—
Hegermühler und franz. Tomback, gelblich, zu Schmucksachen	85,3	14,7	—	—
Pariser u. Iserlohner Tomback, roth	92	8	—	—
Wiener Tomback, roth	97,8	2,2	—	—
Tomback zum Vergolden aus Hannover	86	14	—	—
Tomback zum Vergolden nach d'Arcet	82,3	17,5	—	—
Lüdenscheider Knopfblech, 3-löthig	99,15	0,85	—	—
" " 6 "	84,21	15,79	—	—
Franz. Tomb. zu Gewehrbeschlägen	80	17	3	—
Goldähnlicher Tomback (7 Kupfer, 3 Messing, $^1/_{16}$ Zinn)	89,97	9,96	0,05	—
Goldähnlicher Tomback	82	17,5	0,5	—

b) Sonstige Legirungen mit verschiedenen Benennungen.

Chrysochalk, goldgelb, ziemlich hart, zu unechtem, nicht vergoldetem Schmuck, Uhrgehäusen ꝛc., aus 90,5 Kupfer, 7,9 Zink und 1,6 Blei.

Pinchbeak, sehr kupferreich, höchst geschmeidig, dunkel goldfarbig, wenig leicht oxydirend, zu Bijouterie meist verwendet; aus 2 Kupfer und 1 Messing = 88,8 Kupfer und 11,2 Zink, oder 128 Kupfer, 7 Messing und 7 Zink = 93,6 Kupfer und 6,4 Zink.

Oreide, dem 14-karätigen Golde sehr ähnlich, sehr dehn- und polirbar, feinkörnig mit hakigem Bruch, zu Löffeln und Gabeln, Ornamenten, Beschlägen ꝛc. in Paris verarbeitet. Man schmilzt 100 Th. Kupfer, fügt unter Umrühren 6 Th. Magnesia, 3,6 Th. Salmiak, 1,8 Th. Kalk und 9 Th. rohen Weinstein hinzu, dann nach dem Umrühren 17 Th. granulirtes Zink, worauf man bei bedecktem Tiegel $^1/_2$ Stunde schmilzt, abschäumt und ausgießt. Zusammensetzung 90 Kupfer und 10 Zink, oder auch 80,5 Kupfer und 14,5 Zink (Dingler's Journ. 140, 155). Nach Bruns hatte eine unter diesem Namen vorkommende Legirung eine messingähnliche Zusammensetzung, nämlich 86,21 Kupfer, 31,52 Zink, 0,48 Zinn und 0,24 Eisen. Spec. Gew. 8,79 (Dingler's Journ. 146, 234).

Talmigold, schwach vergoldet, zu Uhrketten in Paris verarbeitet, mit 86,4 Kupfer, 12,2 Zink, 1,1 Zinn und 0,3 Eisen.

Similor oder Mannheimer Gold, aus 16 Kupfer, 3 bis 4 Zink oder aus 28 Kupfer, 12 Zink, 3 Zinn = 83,7 Kupfer, 9,3 Zink und 7 Zinn. Eine aus 7 Loth Kupfer, 3 Loth Messing und 15 Grän Zinn zusammengesetzte Legirung enthält 89,8 Kupfer, 9,9 Zink und 0,6 Zinn.

Tissier's Legirung, tombackfarbig, hart und ziemlich dehnbar, aus 97 Kupfer, 2 Zink und 1 bis 2 Arsen.

Tournay's Legirung, sehr dehnbar, zu getriebenen Waaren, unechtem Schmuck und Knöpfen sehr anwendbar, aus 82,54 Kupfer und 17,46 Zink, durch Zusammenschmelzen von 384 Kupfer mit 72 Zink erhalten.

c) Goldschaum, unechtes Blattgold (echtes wird aus mit $^1/_8$ Ducatengold legirtem Feingold erhalten), je nach seiner Zusammensetzung von verschiedener Farbe (hochgelb, hellgelb, grün- oder messinggelb)

mit 9 bis 17 Proc. Zinkgehalt, $1/_{2000}$ bis $1/_{1300}$ Millim. dick, 1 Gramm von 0,15 bis 0,25 Qu.-Meter Flächenraum. Ein Blattgold aus Wien enthielt 77,746 bis 78,084 Kupfer und 22,254 bis 21,916 Zink, Nürnberger 84,6 Kupfer und 15,4 Zink. Die Legirung wird in eisernen Formen zu Stäbchen gegossen, diese bis zur Kartenblattdicke ausgewalzt, geglüht, mehrere Streifen über einander gelegt, auf dem Ambos bis zu Schreibpapierdicke ausgeplattet, mit feinem Glaspulver blank gerieben, in quadratische Stücke von 25 bis 30 Millim. Seite zerschnitten, diese in einer Pergamentform zu 50 bis 60 Millim. Seite ausgereckt, in Viertel zertheilt und diese in Hautformen (von dem feinen Oberhäutchen vom Blinddarme des Ochsen, Goldschlägerhaut) fertiggeschlagen (Bischoff l. c. S. 182; Karmarsch l. c. S. 179).

d) Bronzepulver*). Die Bronzepulver für Lithographen und zum Ueberziehen metallischer und nicht metallischer Gegenstände bestehen aus tombackähnlichen Legirungen, welchen zur Erlangung verschiedener Farben durch Erhitzen in feinzertheiltem Zustande Anlauffarben ertheilt werden. In Deutschland werden solche Bronzefarben hauptsächlich in Nürnberg und Fürth fabricirt. Man bereitet entweder verschieden gefärbte Compositionen oder nur eine, auf welcher man durch Hitze verschiedene Anlaßfarben hervorbringt, indem man dieselben unter stetem Umrühren mit etwas Fett, am besten von Paraffin mit ½ Proc. Wachs in einem eisernen Kessel über Kohlenfeuer bis zum Eintritt der verlangten Farbe erhitzt. König giebt die Zusammensetzung von Bronzepulvern wie folgt an:

	Kupfer.	Zink.	Eisen.	Zinn.
Blaß- oder Speißgelb	82,33	16,69	0,16	—
Hochgelb, schön goldfarbig	84,5	15,3	0,07	—
Rothgelb, messinggelb mit Stich ins Röthliche	90,0	9,6	0,20	—
Orange, wie angelaufenes Kupfer	98,93	0,73	0,08	—
Kupferroth, Stich in Purpur	99,90	Spr.	—	—
Purpurviolett	98,22	0,5	0,3	Spr.
Hellbläulich grün	84,32	15,02	0,03	—

Nach Karmarsch enthielten englische Kupferbronzen in einer besseren (a) und schlechteren Sorte (b):

	a.	b.
Kupfer	83,0	64,8
Silber	4,5	4,3
Zink	—	12,9
Zinn	8,0	8,7
Oel	4,5	3,0

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurden von dem Maurer Huber in Fürth die Abfälle von der Metallschlägerei oder Goldschaumfabrikation, Schabig oder Schawine genannt, zuerst zur Darstellung von Bronzepulvern verwendet, welchen dann Martin Holzinger kurz darauf durch geregelte Erhitzung verschiedene Farben ertheilte. Die Abfälle werden mit Honig oder Gummiwasser auf Marmorplatten feingerieben, durch Siebe getrieben, ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Fett (zur Erzielung einer niedrigen und gleichmäßigen Temperatur und zur Erhöhung des Glanzes) in einer eisernen Pfanne erhitzt, wobei rothe, blaßgelbe, grüne, purpurne oder violette Anlauffarben entstehen. Khittel stellt Kupferbronze her durch Fällen von Kupfer auf nassem Wege und Trocknen des Pulvers bei gelinder Wärme, wobei dasselbe je nach dem Wärmegrade verschiedene Anlauffarben erhält. Zuletzt wird das Pulver gesiebt.

Das obige zeitraubende Verfahren bei der Verarbeitung der Schawinen hat Brandeis in Fürth dadurch wesentlich abgekürzt und glanzvollere, dem echten Golde ähnlichere Farben dargestellt durch sofortiges Verreiben der Schawinen oder durch Erzeugung verschiedener Metallcompositionen von Kupfer und Zink, welche mittelst eines durch eine Dampfmaschine betriebenen Hammers zwischen Häuten so dünn geschlagen werden, daß 1 Pfd. ungefähr 700 Quadratfuß bedeckt. Unter Zufluß von Olivenöl oder heißem Fett wird das dünne Metall mittelst einer Kratzbürste durch ein Eisendrahtsieb mit 10 Maschen auf den Zoll getrieben, das Durchgegangene in eine Reibmaschine geschafft, wo dasselbe auf einer gleich einem Mühlstein gefurchten Stahlfläche von einer Anzahl rundspitziger, rechtwinklig darauf stehender und bewegter Stahlnadeln fein gerieben wird, und das etwa überschüssige Oel durch starken Druck mit Beihülfe von kochendem Wasser entfernt. Je nachdem man gröbere oder feinere Sorten haben will, reibt man 1½, 2½, 3 oder 4 Stunden. Da bei trocknem, zu feinem Reiben die Bronze glanzlos und unbrauchbar wird, so giebt man das Fett zu, welches diesen Uebelstand verhindert. Die gepreßten Kuchen werden getrocknet und gepulvert.

Durch Anlaufenlassen ist man nicht im Stande, eine blaue Farbe hervorzubringen, weil diese, zwischen Grün und Violett liegend, zu schnell in ersteres übergeht. Bechmann hat eine blaue Bronzefarbe aus einer Legirung von 100 Zinn, 3 Antimon und 0,166 Kupfer erhalten, welche zu feinen Blättern geschlagen, gepulvert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, getrocknet und in einem Trockenofen auf 200 bis 230° erhitzt wird.

Von Musivgold (Schwefelzinn) lassen sich diese Bronzefarben leicht vor dem Löthrohr unterscheiden. Ersteres giebt auf Kohle Schwefelgeruch und hinterläßt einen graulich weißen Rückstand.

Wöhler's Wolframbronzefarben*) (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) werden weder durch Alkalien noch durch Säuren angegriffen.

3) **Weißmessing.** Hierunter begreift man silberweiße bis blaßgelbe zinkreiche Legirungen (mit 50 bis 80 Proc. Zink), hart, spröde und nur zu Gußwaaren zu gebrauchen. Es gehören dahin:

Platina, Birminghamer Knopfmetall, 43 Kupfer und 57 Zink; Forbes' glänzend weiße, sehr spröde

*) König in Dingler's Journ. 143, 347; Wagner's Jahresber. 1857, S. 68; Karmarsch l. c. I. 180; Khittel in Dingler's Journ. 152, 298; Brandeis in Dingler's Journ. 160, 396; Bechmann in Dingler's Journ. 159, 217; Böttger, Material. zu chem. u. physik. Versuchen 1846, Hft. 3, S. 41.

*) Poggend. Ann. 2, 350; Ann. d. Chem. u. Pharm. 79, 221; Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 54, 136.

Legirung 46,5 Kupfer und 53,5 Zink; Lüdenscheider Knopfmetall 20 Kupfer und 80 Zink.

Bathmetall, gelblich weiß, fast weiß, zu Leuchtern, Theekannen, Knöpfen ꝛc., aus 32 Messing und 9 Zink = 55 Kupfer und 45 Zink.

Sorel's Legirung aus 98 Zink, 1 Kupfer und 1 Gußeisen, ist so hart wie Kupfer und Stabeisen, zäher als Gußeisen, läßt sich drehen, bohren ꝛc., haftet nicht an den Metallformen, rostet nicht leicht (unoxydirbares Eisen), läßt sich leicht bronziren und eignet sich wegen größerer Wohlfeilheit besonders zum Statuenguß. Nach anderen Angaben soll Sorel's Legirung aus 10 Kupfer, 10 Eisen und 80 Zink bestehen (Polyt. Centralbl. 1855, S. 55).

C. **Legirungen von Kupfer und Zinn***) **(echte Bronze).** Während ein Zinkgehalt dem Kupfer im Messing größere Härte ertheilt, aber demselben seine Dehnbarkeit beläßt, so macht ein Zinngehalt dasselbe zwar leichtflüssiger, klingender, härter und politurfähiger, aber weniger dehnbar, so daß die Bronze hauptsächlich nur zu Gußwaaren verwendet werden kann. Nur bei sehr geringem Zinngehalt (Blech zu Schiffsbeschlägen mit 4 bis 6 Proc. Zinn) und Auswalzen im rothglühenden Zustande, sowie bei einem größeren Zink- und verhältnißmäßig geringen Zinngehalt läßt sich die Bronze in Blech verwandeln. Zinn härtet das Kupfer weit stärker als Zink; eine Legirung aus 80 Kupfer, 10 Zinn und 10 Zink ist mindestens um 50 Proc. härter, als eine solche aus 80 Kupfer und 20 Zink. In der Technik wird nicht selten der Name Bronze bald für Zinn-, bald für die billigeren Zink- oder Zinn-Zinklegirungen mit Kupfer gebraucht und der Sprachgebrauch ist somit verwirrt geworden. So nennt man z. B. die Legirung zu geprägten Zimmerdecorationen (Gardinenhalter ꝛc.) Bronze, während sie Messing ist. In den Pariser Bronzefabriken wird vergoldetes oder bronzirtes Gußmessing mit etwas mehr Bleigehalt und etwa 2 Proc. Zinn zu den echten Bronzearbeiten verwendet (imitirte Bronze).

Die Eigenschaften der aus Kupfer und Zinn bestehenden (echten) Bronze variiren nach dem quantitativen Verhältniß der beiden Bestandtheile und der Anwesenheit mehr oder weniger geringer Mengen anderer Metalle, welche entweder zufällig mit den Beschickungstheilen hineinkommen (Eisen, Silber) oder absichtlich hinzugefügt werden (Zink, Blei, Eisen). Ein geringer Zusatz von Zink (etwa bis 2 Proc.) erzeugt dünnen Fluß und einen scharfen, blasenfreien billigeren Guß, der sich leicht und schön ciseliren läßt; bei mehr Zink nähert sich die Bronzefarbe der des Messings. Ein Zinkzusatz erhöht auch die Festigkeit und Härte der Legirung. Man könnte letztere durch einen größeren Zinnzusatz allein herbeiführen, die Legirung würde aber dann zu spröde werden. Güsse aus zinkhaltiger Bronze lassen sich ohne Kern bei nicht allzu großen Stücken ausführen, indem man die Hohlform ganz ausfüllt und, nachdem das Metall an den Wänden erstarrt ist, die Form umdreht und das noch Flüssige ausfließen läßt. Eisen in geringen Mengen, nur bei kleineren Gegenständen in Mengen von 1 bis 1½ Proc. angewendet, ertheilt dem Gusse ähnliche Eigenschaften wie Zink, giebt blasenfreiere, härtere und zähere Güsse, allerdings schwerer schmelzbar als eisenfreie. Die große Dauerhaftigkeit antiker Schlag- und Stoßwaffen scheint ihren Grund in dem selten fehlenden Eisengehalt zu haben, welcher auch für Maschinentheile, welche Härte und Festigkeit verbinden sollen, sich empfiehlt. Ein kleiner Bleizusatz macht die Bronze zwar leichtflüssiger, zäher, hämmerbarer und leichter zu ciseliren und zu feilen, indem die kurzen Späne nicht am Meißel ꝛc. anhaften (zu welchem Zwecke schon Zinn allein genügt), begünstigt aber die Oxydirbarkeit der Legirung und giebt wegen leichter Aussaigerung ein ungleichmäßiges Product, weshalb das Blei am besten und um so eher ganz wegbleibt, weil seine Eigenschaft, Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit zu begünstigen, bei Gußwaaren weniger in Rücksicht kommt. Nach Abel (Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie 97, 434) erhält Kanonenbronze durch einen Gehalt an Phosphor von 1 bis 1½ Proc. mehr Gleichmäßigkeit und Widerstandsfähigkeit. Wolfram ertheilt der Bronze nach Caron bei plötzlicher Abkühlung große Härte, senkt sich aber bei langsamem Abkühlen zu Boden, scheint sich also mit Kupfer und Zinn nicht zu legiren.

Die Farbe der Bronze geht je nach dem Zinngehalt von Roth in Weiß und Stahlgrau über, und zwar wirken gleiche Mengen Zinn mehr auf das Weißwerden als Zink. Wie aus den später folgenden Tabellen von Mallet, Rieffel und Guettier hervorgeht, sind Legirungen mit 90 bis 99 Proc. Kupfer roth bis dunkelrothgelb, mit 88 Proc. orangegelb, mit 85 Proc. reingelb, mit 80 Proc. gelblich weiß bis zu 50 Proc. herab, von 50 bis 35 Proc. grauweiß und bei weniger als 35 Proc. wieder weiß.

Die Dehnbarkeit anlangend, zeigen sich Legirungen mit 1 bis 2 Proc. Zinn kalt hämmerbar, werden aber leichter kantenrissig, als reines Kupfer; bei bis 5 Proc. Zinn geht die Hämmerbarkeit in der Kälte verloren, nicht aber in der Rothglühhitze, verschwindet aber auch in letzterer, wenn der Zinngehalt über 15 Proc. beträgt. Bis dahin zeigen die Legirungen ein feinkörniges, fast dichtes Gefüge, sind bei geringer Geschmeidigkeit sehr fest und zähe (Kanonenmetall mit etwa 9 Proc. Zinn ist die stärkste und festeste Verbindung), aber weniger hart. Bei 15 bis 25 Proc. Zinn nehmen Härte, Brüchigkeit und Feilbarkeit zu, bis Härte und Sprödigkeit, der des weißen Gußeisens ähnlich, bei 35 Proc. ihr Maximum erreichen. Beide Eigenschaften zeigen sich bis zu 50 Proc. Zinn, von da ab werden die Legirungen mit zunehmendem Zinngehalt immer weicher und etwas zäher, verhalten sich bei 1 bis 5 Proc. Kupfergehalt wie hartes Zinn und gestatten eine Verwendung zu Maschinentheilen, welche si

*) Mallet in Dingler's Journ. 85, 378; Guettier ebendas. 114, 199; Rieffel in Pharmac. Centralbl. 1849, 154; 1853, 701; Cahour und Johnson in Dingler's Journ. 152, 129; Bischof l. c. S. 224; Karmarsch l. c. I. 57; Dumas, Angewandte Chemie, Bd. 2; Prechtl, Techn. Encykl. 2. Suppl. 1859, S. 102; Wiebe, Handb. der Maschinenkunde 1858, Bd. 1, Abthl. 1, S. 322; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung, 1866, S. 271; Mathiessen in Dingler's Journ. 184, 245.

Reibung vertragen müssen. Nach Cahours und Johnson sind Legirungen mit 25 bis 67 Proc. Zinn sehr spröde; die größte Härte in Verbindung mit Festigkeit hat die 15,7 Proc. Zinn haltige Legirung. Größte Härte und Sprödigkeit liegen bei 28, nach Anderen bei 35 Proc. Zinngehalt. Legirungen mit überwiegendem Kupfergehalt sind zwei- bis dreimal so hart als Kupfer, solche mit gleichen Theilen ihrer Bestandtheile zeigen etwa die Härte des letzteren. Durch Ablöschen (Anlassen, Adouciren) glühender Bronze in kaltem Wasser wird derselben die Sprödigkeit wesentlich benommen; sie wird minder dicht, weicher und bis zu einem gewissen Grade geschmeidig und hämmerbar*). Während dies bei dickeren Gegenständen gewöhnlich nur bis zu einer gewissen Tiefe reicht, so erlangt eine Legirung mit 16 Proc. durch und durch beim Ablöschen gleiche Zähigkeit und Dehnbarkeit. Gleichzeitig wird beim Ablöschen die Legirung dunkler und wegen verminderter Elasticität Klang und Ton tiefer. Entweder werden die gegossenen Gegenstände behuf des Ablöschens nach raschem Oeffnen der Form noch glühend in Wasser getaucht oder man erhitzt kalte Gegenstände zuvor bis zur Dunkelrothgluth, dünne und flache Stücke nur bis zum Schmelzpunkt des Zinns oder Bleies (Medaillen, Münzen, Cymbeln, Nägel ꝛc.). Durch Anlassen weicher gemachte Gegenstände erhalten durch Erhitzen und langsames Abkühlen sowie durch Hämmern und Stoß ihre Härte wieder. Den Einfluß des Anlassens auf Härte und specifisches Gewicht zeigt nachfolgende Zusammenstellung:

		Zusammensetzung der Legirung.				
	Kupfer	95	90	85	80	75
	Zinn	5	10	15	20	25
		100	100	100	100	100
Dichtigkeit vor dem Ablöschen		7,92	8,08	8,46	8,67	8,57
„ nach dem Ablöschen		7,89	8,00	8,35	8,52	8,30
Härte vor dem Ablöschen		100	100	100	100	100
„ nach dem Ablöschen		99	98	96	92	91
Probe, 3/4 Linien dick	Zähigkeit vor dem Ablöschen	80	66	48	50	70
	„ nach dem Ablöschen	100	100	100	100	100
Probe, 8 Linien dick	Zähigkeit vor dem Ablöschen	100	100	80	84	100
	„ nach dem Ablöschen	75	78	100	100	35

Die absolute Festigkeit (Cohäsion) nimmt mit dem Kupfergehalt ab und wird bei den Legirungen mit 68 bis 61 Proc. Kupfer fast 0, steigt aber wieder ein Wenig.

Das specifische Gewicht ist größer, als das mittlere der Bestandtheile, wenn dasselbe nicht in Folge blasiger Natur des Gusses sich vermindert zeigt.

Nachstehende Tabelle weist den Zusammenhang des specifischen Gewichts mit der Zusammensetzung nach, welches erstere bei 21 Proc. Kupfergehalt am geringsten, = 7,39, zu sein scheint.

Legirung. Kupfer.	Zinn.	Berechnete Dichtigkeit.	Beobachtete Dichtigkeit.	Differenz.
96,2	3,8	8,74	8,79	0,05
94,4	5,6	8,71	8,78	0,07
92,6	7,4	8,68	8,76	0,08
91,0	9,0	8,66	8,76	0,10
89,3	10,7	8,63	8,80	0,17
87,7	12,3	8,61	8,81	0,20
86,2	13,8	8,60	8,87	0,27
75,0	25,0	8,43	8,83	0,40
50,0	50,0	8,05	8,79	0,74

Das specifische Gewicht ein und derselben Legirung kann durch das Ablöschen (S. 1111) oder auch durch Bearbeitung verändert werden. Es zeigte z. B. nach Baudrimont eine Legirung mit 80 Proc. Kupfer gegossen und langsam erkaltet 8,4389, gehärtet 7,9322 und gehämmert 8,8893 spec. Gewicht.

An der Luft läuft Bronze an, überzieht sich aber erst nach langer Zeit mit einer schützenden Kruste von Grünspan (Patina S. 1055), welche man künstlich schneller hervorbringen kann (S. 1057).

Beim Erwärmen dehnt sich Bronze von 0 bis 100° C. nach Smeaton um 1/550, Spiegelmetall um 1/517 aus; Kanonenmetall schwindet linear 1/130, cubisch 1/44.

Die Schmelzbarkeit der Bronze vermindert sich mit dem Kupfergehalt, wie folgende Angaben darthun:

Schmelzpunkt des Kupfers = 1090° C.
3 Kupfer und 1 Zinn schmelzen bei 786° C.
7 „ „ 1 „ „ „ 835
15 „ „ 1 „ „ „ 955

Findet beim Schmelzen der Bronze Luftzutritt Statt, was gewöhnlich nicht völlig zu vermeiden, so oxydirt sich das Zinn mehr als das Kupfer, in Folge dessen letzteres mit Wiederholung der Schmelzungen sich immer mehr anreichert, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, welche sich auf in Sand gegossenes Kanonengut mit 90 Kupfer und 10 Zinn bezieht:

Zahl d. Schmelzungen.	Gew. der Barre in Unzen.	Verlust in Procenten.	Specifische Schwere	Zusammensetzung. Kupfer.	Zinn.
1	268	1,2	8,565	90,4	9,6
2	236	1,6	8,460	90,7	9,3
3	204	2,1	8,386	91,7	8,3
4	172	2,5	8,478	92,8	7,2
5	140	2,6	8,529	93,7	6,3
6	104	3,0	8,500	95,0	5,0

Indem die beim Schmelzen gebildeten Oxyde der Metalle sich mit der Legirung mengen, wird diese porös und spröde, was man aber dadurch zu verhüten sucht, daß man beim Schmelzen Holzkohle hinzufügt oder das Metallbad, ähnlich wie beim Raffiniren des Kupfers, mit einer grünen Birkenstange umrührt (Polen), wobei sich die Metalle gut mengen, Oxyde reducirt werden und ein feinkörniger, blasenfreier Guß erfolgt, welchen auch ein geringer Zusatz von Zink oder Eisen be-

*) Jullien's Theorie des Härtens der Bronze in Revue 1866, 10 ann., p. 166.

günstigt. Es empfiehlt sich behuf Herstellung der Legirung erst das Kupfer unter einer Kohlendecke im Flammofen einzuschmelzen, hierauf den größten Theil des erwärmten Zinns (z. B. zu 100 Kupfer 8 Zinn) unter Umrühren mit hölzernen Stangen hinzuzufügen, dann das noch Erforderliche von einer vorräthig gehaltenen sehr zinnreichen Legirung (2 Kupfer und 1 Zinn) zuzusetzen und schnell zu gießen, nachdem zuvor noch eine starke Hitze gegeben und gut umgerührt ist. Durch Zusatz von etwas Potasche und Weinstein sucht man wohl die oberflächlich gebildeten Oxyde zu verschlacken. Der Schmelzabgang beträgt bei rascher Schmelzung und guter Ofenconstruction (s. Kanonenbronze) etwa 3 Proc., selten nur $^1/_2$ bis 1 Proc., nur unter ungünstigen Umständen 6 bis 10 Proc. Legirungen mit mehr als 60 Proc. Kupfer zeigen sich bei langsamem Erstarren nach dem Festwerden als eine ungleichartige Masse, als eine gelbe kupferreichere, schwerflüssigere Legirung und eine weiße leichtflüssigere, zinnreichere, sogenannte weiße Bronze (s. Kanonenbronze), welche letztere in Gestalt weißer Pünktchen, zuweilen bis zu 2 Millim. Durchmesser, in der gelben Masse zu gewahren ist (Aussaigern). Gießt man größere Massen Legirung in die Wärme gut leitende eiserne Formen, so treibt die schwerflüssigere Legirung, indem sie bei dem rascheren Erstarren sich zusammenzieht, die leichtflüssigere aus der Form hervor. Diese Erscheinung zeigt sich z. B. beim Kanonenguß und das Kanonenmetall ist ein inniges Gemenge von einer sehr harten zinnreichen Legirung und von einer zinnärmeren, welche erstere den Geschützen Härte, letztere die Zähigkeit giebt. Daß sich, worüber auch Hambly (Dingler's Journ. 140, 206) neuerdings Versuche angestellt hat, beim Erstarren der Bronze Legirungen von verschiedener Zusammensetzung von einander trennen, ergiebt nachstehende Zusammenstellung:

		Zusammensetzung. Oberflächlich und innerhalb 6 Zoll der Basis.	Mitten und innerhalb 6 Zoll der Basis.	An der Spitze der Oberfläche.
Barren von 3 Zoll Quadrat, 13 Zoll Höhe und 40 Pfd. Gewicht	Kupfer	89,09	90,63	90,54
	Zinn	11,91	9,37	9,46
Desgl. in Sand gegossen	Kupfer	90,0	90,9	83,6
	Zinn	10,0	9,1	86,4

Wie bereits (S. 1110) bemerkt, begünstigt ein Bleigehalt die ungleichmäßige Beschaffenheit der Bronze. Sollen außer Zinn noch andere leichtflüssige Metalle (Blei, Zink) dem Kupfer beigemischt werden, so schmilzt man letztere zuvor zusammen*).

Während meist die Regel gegeben wird, das strengflüssigere Metall zuerst zu schmelzen und dann das leichter schmelzbare hinzuzufügen, so hat wenigstens bei Legirungen von Kupfer und Zinn Otto den geringsten Abbrand bei Einschlagung des entgegengesetzten Weges erhalten.

Die nachstehenden Tabellen ergeben noch Näheres über die Eigenschaften der Bronze:

Tabelle nach Bischoff von Rieffel, Mallet, Calvers und v. Marggraff.

Aequivalent. Cu	Sn	Kupfer. Proc.	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Absol. Festigk. (Cohäsion).	Dehnbarkeit.	Härte.	Schmelzbarkeit.	Bemerkungen.
Cu	—	100	8,607	roth	—	24,6	1	10	16	
96	1	98,10	—	rosa	—	—	—	11	—	Härter als Kupfer, gut zu Medaillen.
72	1	97,48	—	gelbrosa	—	—	—	—	—	Von Salzsäure wenig angegriffen, zu Schiffsbeschlägen passend.
48	1	96,27	8,79	morgenroth	—	—	—	—	—	Hart, geschmeidig.
25	1	93,17	8,76	gelbroth	feinkörnig	—	—	—	—	Etwas hämmerbar, feilbar, zu Medaillen geeignet.
20	1	91,49	8,76	röthlich	körnig	—	—	—	—	Wohlklingend, sehr fest und zähe, von der Feile angreifbar; Kanonenmetall.
18	1	90,1	8,78	„	„	—	—	—	—	Desgleichen.
16	1	89,9	8,80	röthlichgelb	feinkörnig	—	—	—	—	Hart, etwas hämmerbar, zum Maschinenbau.
15	1	89,0	8,80	„	„	—	—	—	—	Läßt sich feilen; zum Maschinenbau.
14	1	87,7	8,81	gelb	körnig	—	—	—	—	Hämmerbar, läßt sich feilen, besonders zum Maschinenbau.
12	1	86,2	8,87	gelblich	„	—	—	—	—	Etwas hämmerbar, von der Feile angegriffen; z. Maschinenbau.
10	1	84,3	8,561	rothgelb	feinkörnig	16,1	2	8	15	Spröde, von der Feile angegriffen; Stückgut.
9	1	82,81	8,462	„	„	15,2	3	5	14	Desgleichen.

*) Ueber Fabrikation und Gießen der Bronze: Gryer in Bullet. de la Soc. d'encourag. 1856, p. 372; Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, I. 118; Otto in Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 66.

Aequivalent Cu	Sn	Kupfer. Proc.	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Absol. Festigk. (Cohäsion).	Dehnbarkeit.	Härte.	Schmelzbarkeit.	Bemerkungen.
8	1	81,10	8,459	gelbroth	feinkörnig	17,7	4	4	13	Spröde, aber feilbar, zu Glocken- und Stückguß.
7	1	78,97	8,728	"	glattmuschlig	13,6	5	3	12	Hartes Zapfenlager für Glocken.
6	1	76,29	8,750	bläulichroth	glatt	9,7	wenig spröde	2	11	Von der Feile angegriffen; Glockengut.
5	1	72,80	8,575	"	muschlig	4,9	spröde	1	10	Schwer zu feilen; Glockengut.
4	1	68,21	8,400	aschgrau	"	0,7	bröcklig	6	9	Spröde, Glockengut, bestes Spiegelmetall.
3	1	61,69	8,539	dunkelgrau	blättr. körnig	0,5	"	7	8	Glockengut.
2	1	51,75	8,416	grauweiß	glattmuschlig	1,7		9	7	Von der Feile angegriffen; Glockengut.
1	1	34,92	8,056	weißer	blättr. körnig	1,4	etwas spröde	11	6	Für kleine Glocken.
1	2	21,15	7,387		glattkörnig	3,9		12	5	Desgleichen.
1	3	15,17	7,447	noch weißer	"	3,1		13	4	Spiegelmetall, leicht erblindend.
1	4	11,82	7,472		"	3,1	8 zähe	14	3	Desgleichen.
1	5	9,68	7,442		erdig	2,5	6 zähe	15	2	Desgleichen.
1	24	2,19	—	zinnweiß	—	—	—	—	—	Achsenlager.
1	48	1,11	—	"	—	—	—	—	—	
Sn	—	0	7,291	"	—	2,7	7	16	1	

Die Zahlen unter „Cohäsion" geben das zum Zerreißen einer 1 Quadratzoll dicken Stange nöthige Gewicht in Tonnen an. Maximum der Härte = 1.

Tabelle von Guettier.

Kupfer. Proc.	Farbe	Bruch.	Bemerkungen.
99	blaßroth	körnig	weich, zähe.
95	röthlichgelb	feinkörnig	härter.
90	—	körnig hakig	gut zu feilen, nervig.
80	blaßgoldgelb	etwas hakig	härter.
75	blaßweißgelb	glatt	härter, noch zu feilen.
65	grauweiß	weniger glatt	leichtbrüchig, sehr schwer zu feilen.
50	"	"	leichtbrüchig.
40	mattweiß	"	leichter zu feilen und zu poliren.
30	"	etwas blättrig	wie vorher.
20	wie vorher	wie vorher	desgleichen.
10	weiß	körnig	leicht zu feilen.

Anwendung der Bronze. Die Hauptanwendung der aus Zinn und Kupfer bestehenden Bronze ist die zu Gußwaaren (Kanonen, Glocken, Metallspiegeln, Medaillen, Münzen, Maschinentheilen, Schmucksachen 2c.), seltener braucht man sie im gewalzten Zustande (Schiffsbeschläge 2c.).

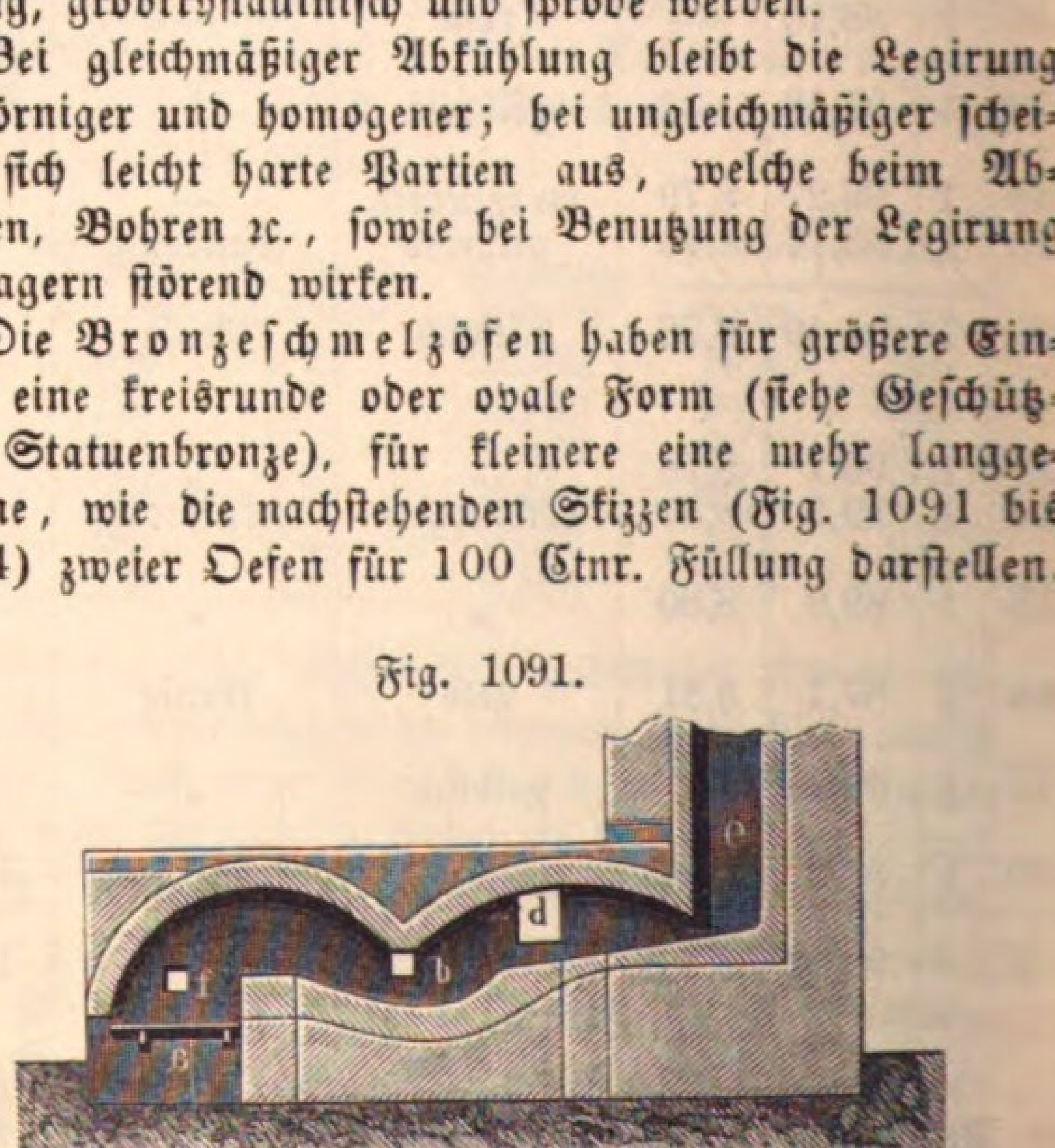
Das Gießen der Bronze*) findet in Lehm und fettem Sand, und ausnahmsweise in magerem Sande oder in angewärmten Messing- oder Eisenformen Statt, welche letztere dann einen aus Kienruß und Terpentinöl zusammengeriebenen Ueberzug erhalten. Wie bereits bemerkt, schmilzt man meist zuerst das Kupfer (wohl mit alter Legirung gemengt) ein, fügt nach und nach das vorgewärmte Zinn in nicht zu großen und nicht zu kleinen Stücken theilweise zu, rührt sorgfältig um und bringt die erforderliche Zusammensetzung zuletzt durch einen Zusatz von zinnreicher Kupferlegirung hervor, wobei man berücksichtigt, daß wegen des Abbrandes entsprechend mehr Zinn angewendet wird. Zum Schutz gegen die Luft dient eine Decke von Sand, bei gleichzeitigem Zinkgehalt der Legirung eine solche von Kohle, am besten feine Anthracitkohle.

Je nach der Größe und dem Zweck des Gegenstandes muß der Guß mehr oder weniger hitzig geschehen, z. B. möglichst hitzig bei größeren Gegenständen (Statuen, Glocken 2c.), damit die Form vollständig gut ausgefüllt wird und die oxydischen Bestandtheile und Gasarten nach oben gehen können; ferner bei Kanonen, um die Ausscheidung der harten weißen Bronze (S. 1114) in der weicheren kupferreicheren Legirung zu begünstigen. Ein minder hitziger Guß eignet sich für kleinere Gegenstände, weil dieselben sonst in Folge zu anhaltender Entwicklung von Gasblasen leicht unganz ausfallen, desgleichen für Gegenstände, welche noch zu strecken und zu hämmern sind, indem sie sonst ungleichförmig, grobkrystallinisch und spröde werden.

Bei gleichmäßiger Abkühlung bleibt die Legirung feinkörniger und homogener; bei ungleichmäßiger scheiden sich leicht harte Partien aus, welche beim Abdrehen, Bohren 2c., sowie bei Benutzung der Legirung zu Lagern störend wirken.

Die Bronzeschmelzöfen haben für größere Einsätze eine kreisrunde oder ovale Form (siehe Geschütz- und Statuenbronze), für kleinere eine mehr langgezogene, wie die nachstehenden Skizzen (Fig. 1091 bis 1094) zweier Oefen für 100 Ctnr. Füllung darstellen.

Fig. 1091.



*) Karmarsch, Mechan. Techn. 1866, II. 118; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung, 1866, S. 302.

Fig. 1091 u. 1092 sind in $^1/_{44}$, Fig. 1093 u. 1094 in $^1/_{72}$ der wirklichen Größe ausgeführt. *a* Rost. *b* Heerd. *c* Abstichöffnung. *d* Arbeitsöffnung. *e* Schornstein. *f* Schüröffnung.

Fig. 1092.

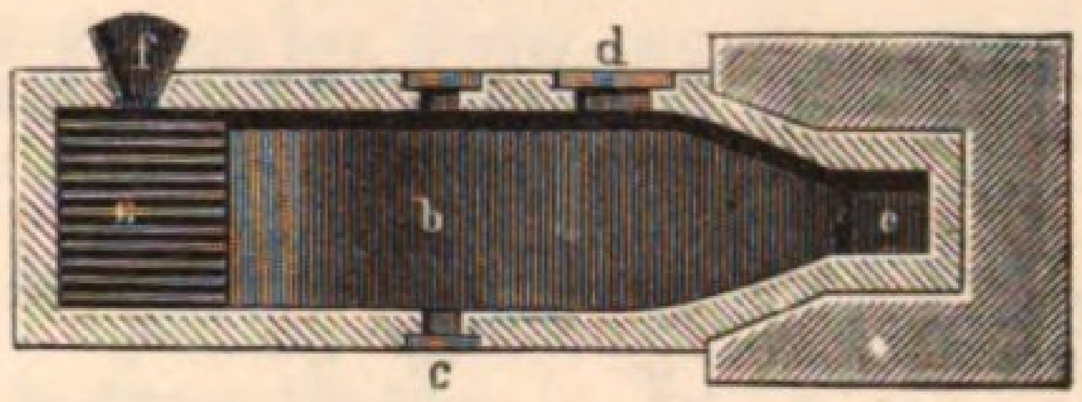


Fig. 1093.

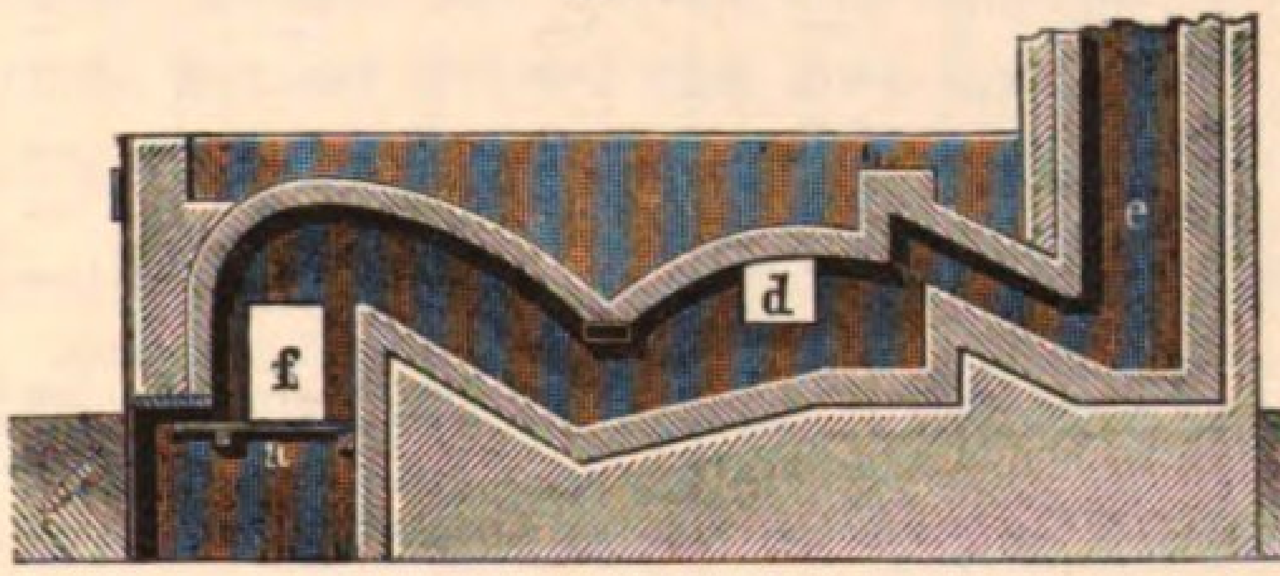
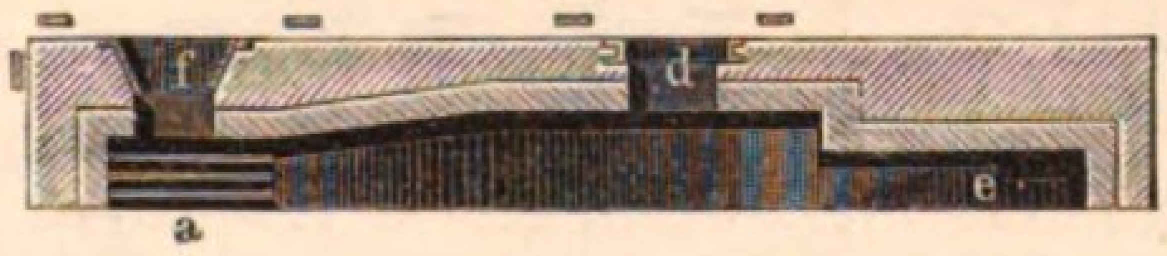


Fig. 1094.



1) **Bronze der Alten** (Antikbronze). Nach den Ermittelungen von Wibel*) besteht die alte Bronze aus der Bronzezeit, wie in Waffen, Geräthen und Schmucksachen der Gräber, Pfahlbauten rc. gefunden wird, im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn, enthält aber als zufällige Bestandtheile Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Silber rc. Dieselbe wurde wahrscheinlich durch Verschmelzen eines Gemenges von Zinnerzen und geschwefelten Kupfererzen erhalten; beim englischen Kupferhüttenproceß mit zinnhaltigen Kupfererzen scheiden sich zuweilen bronzeartige Legirungen ab, welche in ihrer Zusammensetzung sich derjenigen vieler alter Gegenstände nähern. Wegen des Fehlens einer Kupferzeit zwischen der Stein- und Bronzezeit meint Wibel, sei das metallische Kupfer nicht vor der Bronze bekannt gewesen.

Wie bereits (S. 1084) bemerkt, enthalten die altgriechischen Münzen und Statuen neben Zinn kein Zink, wenigstens nicht in der Blüthezeit der griechischen Sculptur, welche mit Phidias um 450 v. Chr. beginnt, mit Lysippus und seinem Schüler Chares um 300 v. Chr. schließt und 150 Jahre später unter Kallistratos, Pythias u. A. auf kurze Zeit wieder in Flor kam. Man kannte schon früh den Einfluß des Bleies auf die Bronze (90 Kupfer und 10 Zink) und vermied dasselbe unter Anderm meist bei Waffenbronze, als Härte und Festigkeit beeinträchtigend (Blei kam aber auch wohl dafür zur Anwendung, um die Sprödigkeit zu benehmen), sowie zu Gefäßen, welche getrieben werden sollten, weil dasselbe in größerer Menge die Bronze (14 Zinn und 86 Kupfer) spröde macht. Dagegen wandte man dasselbe für Schmucksachen, Statuen und Münzen an, um eine billigere, leichtschmelzigere und leichter zu bearbeitende Legirung, ohne Beeinträchtigung von Glanz und Farbe, zu erhalten.

Da zur Zeit der Erbauung Roms (753 v. Chr.) das Eisen schon bekannt war, so bedienten sich die Römer der Bronze weniger zu Waffen und gröberen Geräthen, als zu feineren Sachen (Münzen, Schmucksachen, Kunstwerken). Münzen wurden in der ersten Zeit Roms nur gegossen, seit Servius Tullius aber geprägt und mit dem Bildnisse eines Viehes versehen (daher der Name pecunia). Das Blei tritt in den römischen Bronzemünzen vorchristlicher Zeit nicht selten in erheblicher Menge auf, Zink erst kurz vor der christlichen Zeitrechnung (S. 1084), verschwindet aber beinahe gänzlich wieder zur Zeit der 30 Tyrannen.

Die älteste goldähnlichste Bronze bestand nahezu aus 88 Kupfer und 12 Zinn. Von der Entstehung der Patina (Aerugo nobilis) auf alten Bronzen war bereits (S. 1055) die Rede. Terreil*) fand in einer antiken Bronze aus der Höhle zu Laugerie (Dordogne) 85,98 Kupfer, 12,64 Zinn, 1,09 Blei, 0,50 Zink und Spur Eisen und in der das Metall bedeckenden Patina: 57,27 Kupfer, 8,40 Zinn, 1,02 Blei, 0,46 Zink, 1,61 Eisen, 0,13 Kalk, 5,35 Chlor, 9,86 Thon, 4,40 Wasser, 7,25 Sauerstoff und 4,25 Kohlensäure. Unter der oberflächlichen Patina enthalten längere Zeit im feuchten Boden oder unter Wasser befindlich gewesene Antikbronzen Kupferoxydul und krystallisirtes metallisches Kupfer, deren Entstehung Wibel (Leonh. Jahrb. f. Miner. 1865, 400) dadurch erklärt, daß die Oberfläche der Bronze zuerst durch die Wirkung der Atmosphärilien in basisch kohlensaures Salz, theilweise auch in Kupferoxyd neben Zinnoxyd und anderen Oxyden verwandelt wird, daß die durch diesen porösen Ueberzug eindringenden, mit Sauerstoff, Kohlensäure und mehr oder weniger Salzen beladenen Wasser das Metall oxydiren und aus der entstandenen Lösung dann durch die noch unangegriffene Bronze Kupfer und Kupferoxydul reducirt werden. Diese Ansicht gründet sich auf die Thatsache, daß wenn man in eine concentrirte, mit Wasser überschichtete Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Kupferoxyd ein Kupferblech eintaucht, welches entweder ins Wasser ragt oder auch nicht, so krystallisirt auf dem Bleche metallisches Kupfer aus; aus verdünnteren Lösungen erhält man Kupferoxydul. Die Patina auf ägyptischen Antiken soll öfters Chlorkupfer enthalten.

Neuere Statuenbronzen erhalten einen gewissen Zusatz von Zink, wodurch das billiger werdende Metall die Formen besser ausfüllt und sich gut ciseliren und feilen läßt. Nimmt man zu viel Zink, so tritt die weniger ansprechende Messingfarbe hervor und die Patina erscheint zu grün und rauh.

*) F. Wibel, Die Cultur der Bronzezeit Nord- und Mitteleuropas. Kiel 1865.

*) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 94, 314.

Analysen von antiken Bronzen*).

	Kupfer.	Zinn.	Blei.	Eisen.	Silber.	Kobalt, Nickel.	Arsen.
a) Griechische Bronzen.							
Münze, altattisch nach Ullich	87,9	11,6	—	0,3	—	—	—
„ „ „ Mitscherlich	88,5	10	1,5	—	—	—	—
„ attisch, nach Heldt	88,8	9,6	—	1,2	—	—	—
„ eines macedonischen Königs nach Monse	88	11,4	—	—	—	—	—
„ Alexanders d. Gr. (335 v. Chr.) nach Schmid	96	3,2	0,8	—	—	—	—
„ „ „ „ nach Wagner	86,8	10,3	2,3	—	—	—	—
„ „ „ „ „ Phillips	86,8	13	—	—	—	—	—
„ von Hiero I. v. Syrakus (478 v. Chr.) nach Phillips	94,2	5,5	—	0,3	—	—	—
„ athenische nach Phillips	88,3	10,0	0,6	0,3	—	—	—
„ „ „ Wagner	83,6	10,9	5,5	—	—	—	—
„ „ aus der römischen Zeit nach Mitscherlich	76,4	7,1	16,5	—	—	—	—
„ Philipp III. von Macedonien (323 v. Chr.) nach Phillips	90,3	9,4	—	—	—	—	—
„ Philipp V. von Macedonien (300 v. Chr.) nach Phillips	85,1	11,1	2,8	0,4	—	—	—
Helm von Corfu nach Davy	81,5	18,1	—	—	—	—	—
Fibula aus Sicilien nach Klapproth	88,9	11	—	—	—	—	—
b) Römische Bronzen.							
Römisches As, eisengrau (500 v. Chr.) nach Phillips	69,7	7,2	21,8	0,5	—	—	—
Römisches As nach Commaille	69,65	5,98	24,37	—	—	—	—
Quadrans (500 v. Chr.) nach Phillips	94,1	5,5	—	0,4	—	—	—
Sechs Münzen aus der Kaiserzeit nach Girardin	85—89	11,5—8	0,8—4,6	—	—	—	—
Münzen v. Domitian (81 n. Chr.) nach Commaille	98,92	1,08	—	—	—	—	—
„ „ Commodus (180 n. Chr.) desgl.	88,10	4,70	7,20	—	—	—	—
„ „ Antoninus Pius (138 n. Chr.) desgl.	84,32	6,18	9,50	—	—	—	—
„ „ Heliogabalus (218 n. Chr.) desgl.	87,42	6,37	6,21	—	—	—	—
„ „ Gordian (235 n. Chr.) desgl.	80,00	9,10	10,90	—	—	—	—
„ „ Pupienus (238 n. Chr.) desgl.	88,05	7,23	4,72	—	—	—	—
„ „ Philippus I. (248 n. Chr.) desgl.	80,96	8,80	10,24	—	—	—	—
„ „ Victorinus sen. (260 n. Chr.) n. Phillips	95,4	1,0	—	—	1,6	—	—
„ „ von Tetricus sen. (267 n. Chr.) desgl.	98,5	0,4	—	0,5	0,8	—	—
„ „ Claudius gothicus (268 n. Chr.) desgl.	81,6	7,4	8,1	—	1,8	—	—
„ „ Tacitus (275 n. Chr.) desgl.	86,1	3,6	4,8	—	4,4	—	—
„ „ Probus „ desgl.	90,7	2,0	2,3	0,6	2,2	—	—
„ „ „ „ n. Commaille	94,00	3,75	2,25	—	—	—	—
„ „ Aurelian (270 n. Chr.) desgl.	91,90	5,68	2,42	—	—	—	—
„ „ Galerius Maximian (285 n. Chr.) desgl.	98,87	—	1,03	—	—	—	—
„ „ Diocletian (285 n. Chr.) desgl.	95,84	2,23	1,93	—	—	—	—
„ „ Constantinus I. (305 n. Chr.) desgl.	94,64	1,56	3,80	—	—	—	—
„ „ Maxentius (312 n. Chr.) desgl.	88,72	5,85	5,43	—	—	—	—
„ „ Theodosius (379 n. Chr.) desgl.	98,30	Spr.	1,70	—	—	—	—
„ „ Posthumus (253 n. Chr.) desgl.	82,62	—	—	—	17,38	—	—
Antike Bronze, Kaiserzeit	87,6	6,1	6,1	—	—	—	—
Elastischer Ring vom Rhein nach Klapproth	91	9	—	—	—	—	—
Schwert aus Frankreich nach d'Arcet	90	10	—	—	—	—	—
Merovingische Bronzen nach Girardin	69,3	28,8	9,9	—	—	—	—
„ „ „ „	45,1	14,0	40,9	—	—	—	—
Gallisch-römisches Beil „ „	77,77	19,61	—	—	—	—	—
„ „ „ „	74,9	25,1	—	—	—	—	—
Münze v. Pompejus (53 v. Chr.) nach Phillips	74,2	8,5	16,1	0,2	—	—	—
„ der Familie der Atilier (45 v. Chr.) nach Phillips	68,7	4,8	25,4	0,1	—	—	—

*) Klapproth, Chem. Beitr., Bd. 6; Erdmann's Journ. 40, 371; Phillips in Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 206; Mitscherlich, Ullich, Marchand, Wagner, Monse, Schmidt in Erdmann's Journ. 40, 374; Girardin ebend. 60, 91; Hawranek ebend. 69, 444; Moëssard ebend. 37, 255; d'Arcet und Girardin in Ann. Chim. Phys. 54, 331; Göbel, Ueber den Einfluß der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit. Erlangen 1842, 27. 28; Fellenberg in Mitth. d. naturf. Gesellschaft zu Bonn 1860 u. 1861; Küntzel in Erdmann's Journ. 71, 213; Bischoff l. c. S. 30; Commaille im Chem. Centralbl. 1864, S. 559.

	Kupfer.	Zinn.	Blei.	Eisen.	Silber.	Kobalt, Nickel.	Arsen.
c) Celtische und germanische Bronzen.							
Celtisches Schwert von Gießen nach Fresenius..	91,9	6,7	0,7	0,3	—	0,3	—
Desgl. von Rügen n. Hühnefeld und Picht...	88	12	—	—	—	—	—
Celtischer Dolch von Rügen desgl.	84,8	15,2	—	—	—	—	—
„ Ring „ „ desgl.	92	8	—	—	—	—	—
Celtische Statuette aus d. Oldenburgischen n. Künzel	92,6	6,3	—	1,0	—	—	—
„ „ „ „ „ „	85,4	12,2	1,09	0,6	—	—	—
„ Waffe von Bremen „ „	91,9	6,8	—	0,3	—	—	—
„ Lanzenspitze von Bremen „ „	90,6	8,2	—	0,3	—	—	—
„ Gefäße und Waffen nach Clarke	88	12	—	—	—	—	—
Celtischer Paalstab aus Böhmen nach Stolba....	94,6	4,3	—	0,4	1,7	—	—
Celtische Axt aus Böhmen nach Hawranek.....	92,4	5,2	—	0,4	Schwefel 0,3	—	1,4
Beil von Landshut nach Wimmer, rothgelb.....	83,3	16,7	—	—	—	—	—
„ „ „ „ „ weißgelb.....	75	25	—	—	—	—	—
Altbritisches Bruchstück von Davris in England nach Donovan	85,2	13,1	1,1	—	—	—	—
Altbritische Pfeilspitze von Davris in England nach Donovan	90,9	9,6	—	—	—	—	—
Sarg aus einem Tschudengrabe am Altai n. Göbel	80,27	19,66	—	—	—	—	—
„ „ „ „ „ „	73,3	26,74	—	—	—	—	—
Kleine Statuetten ebendaher	87,97	9,83	2,50	—	—	—	—
Desgl.	91,50	6,75	1,75	—	—	—	—
Nadeln aus England nach Church	84,27	2,36	—	Zinn =	14,70	—	—
Desgl. desgl.	84,90	1,03	1,07	„ =	13,00	—	—
Armband aus England nach Church	86,49	6,76	4,41	„ =	1,44	—	—
Desgl. desgl.	88,19	3,64	—	„ =	9,13	—	—
Gallischer Ring aus dem Elsaß nach E. Kopp...	89,71	7,78	1,29	0,52	0,41	—	—
Desgl.	84,76	13,31	1,80	Spr.	0,40	—	—
d) Aegyptische Bronze.							
Münze von Ptolemäus IX. (70 v. Chr.) nach Phillips	84,2	15,6	—	—	—	—	—
Dolch nach Vauquelin	85	14	—	1	—	—	—
Pfeilspitze aus einem Grabe	76,6	22,2	—	—	—	—	—
Nagel, altägyptisch	100	—	—	Spr.	—	—	—
Meißel aus Theben	94	5,9	—	0,1	—	—	—
e) Schweizerische Bronzen, z. Th. aus Pfahlbauten.							
Axt von Morsee im Genfersee nach Fellenberg..	88,25	9,26	—	—	—	1,85	—
Messerklinge a. d. Neuenburg. See „ „	88,38	9,50	—	—	—	0,72	—
Beil aus dem Bielersee „ „	88,48	10,53	0,27	—	—	0,47	—
Schwert von Egg in Zürich „ „	89,89	9,35	0,16	—	—	0,46	—
Armband von Sitten in Wallis „ „	89,98	7,26	1,22	—	—	1,43	—
Kette von Kirchthurnen „ „	83,15	8,20	5,88	—	—	0,68	—
Spange von Morsee „ „	81,65	12,42	5,06	—	—	0,65	—
Kessel aus einem Tumulus im Grauholze desgl. ..	84,63	15,09	—	—	—	0,13	—
Vase von Russicon desgl.	85,43	13,48	—	—	—	0,51	—
Urne von Rances desgl.	88,67	9,80	1,23	—	—	0,18	—
Vase, gegossen, von Russicon, desgl.	76,40	21,29	1,18	—	—	1,08	—

2) **Geschützbronze, Kanonen- oder Stückgut*).** Geschichtliches. Nach Erfindung des Schießpulvers bediente man sich zuerst aus schmiedeeisernen Stäben faßartig zusammengesetzter und mit Reifen umgebener Kanonen, seit der Mitte des 16. Jahrhunderts gußeiserner, während bereits 1131 und 1142 die Araber aus einer Kupferlegirung gegossene Geschütze anwendeten. Die ältesten deutschen Bronzegeschütze aus dem Jahre 1372 stammen von Aaran in Augsburg, wurden aber erst seit 1420 allgemeiner. Früher wurden die Geschütze um einen eisernen Kern gegossen; seit 1744 goß sie Moritz aus dem Vollen und bohrte sie aus. Während schmiedeeiserne Kanonen in Folge der entstehenden krystallinischen Textur bald springen, sind gußeiserne aus halbirtem Eisen viel dauerhafter. Die neuerdings aus Gußstahl hergestellten Kanonen sind leichter, billiger und dauerhafter, als die bronzenen.

Eigenschaften. Man verlangt von einem Kanonenmetall große Härte, um einer ungleichmäßigen

*) Karmarsch l. c. II. 58. 120. 122; Poggendorff's, Liebig's und Wöhler's Handwörterbuch. 1848, III. 457; Werther, Unorgan. Chemie. 1852. 2. Abth. S. 112; Meyer in Erdmann's Journ. 1834. 1, 293; Schmidt, Skizzenbuch. 1864, 2. Abth., Taf. 3 u. 4; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung. 1866, S. 302.

Ausreibung (Kugellager) durch die Kugeln zu widerstehen; Cohäsion, Zähigkeit und Elasticität, um dem nahezu 2000 Atmosphären betragenden Druck der Gase zu widerstehen; möglichste chemische Unangreifbarkeit von den Bestandtheilen des Pulvers und den daraus entwickelten Gasen (Schwefel, Salpeter, Schwefelwasserstoff, Ammoniak ꝛc.). Wenngleich viele Erfahrungen über den Geschützguß vorliegen, so sind doch die rationellen Grundlagen dafür noch nicht in dem Maße ausgebildet, daß man die Sache völlig in der Gewalt hat. Es giebt immer noch Fälle, daß Kanonen derselben Größe und Zusammensetzung, von gleichem Guſſe und bei gleicher Pulverladung das eine Mal viel mehr Schüsse aushielten, als das andere. Durch anhaltende Erschütterungen (beim Fahren ꝛc.) können die Kanonen auf dem Bruche krystallinisch werden und leicht springen.

Der Hauptsache nach influiren auf die Qualität der Kanonen:

a) Die Zusammensetzung. Man hat Bronzen mit 5 bis 20 Proc. Zinn versucht, ist aber bei denjenigen mit 9 bis 12, für Kanonen mit größerem Kaliber meist 10 oder 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer je nach der Reinheit des letzteren als dem zweckmäßigsten Verhältniß stehen geblieben. Mit steigendem Zinngehalt nehmen Härte und Leichtflüssigkeit zu, dagegen Zähigkeit und Elasticität, sowie Gleichförmigkeit beim Erstarren ab. Kanonen mit größerem Kaliber scheinen eine zinnreichere Legirung vertragen zu können, als kleinere. Für Achtpfünder hat sich z. B. eine solche aus 8 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer am besten bewährt. Eine Legirung mit 10 Proc. Zinn wiegt bei 8,87 spec. Gew. 543 Pfd. pr. preuß. Cubikfuß und hat pr. 1 Qu.-Centim. 4912 bis 5567 Pfd. absolute Festigkeit.

b) Die fremden Beimengungen. Dieselben haben auf die Haltbarkeit der Geschütze einen wesentlichen Einfluß und reichen dazu oft nur geringe Mengen fremder Metalle in dem angewendeten Kupfer und Zinn hin. Am schädlichsten scheinen Arsen und Schwefel zu sein, welche Roth- und Kaltbruch herbeiführen. Phosphor soll nach neueren Untersuchungen (S. 1110) in geringen Mengen vortheilhaft wirken. Blei, in älteren Geschützen häufig gefunden, macht die Mischung spröde und leicht springend. Zink hielt man früher, in Gestalt von Messing der Bronze zugesetzt, nützlich, indem dasselbe, z. B. 3 Proc., dünneren Fluß und dichte Güsse ohne Schädigung der Haltbarkeit herbeiführt. Die älteren ausgezeichneten, von Keller bald nach dem dreißigjährigen Kriege über einen Kern gegossenen französischen Rohre enthielten z. B. 100 Kupfer, 9 Zinn und 6 Messing (mit 25 Proc. Zink). Seit der Mitte des 18. Jahrhunderts ließ man jedoch das Zink wieder weg und vermeidet dasselbe meist, während einige Gießereien noch einen kleinen Zusatz davon nehmen. Eisen, welches 1819 versuchsweise (0,69 Proc.) in die Mischung genommen worden, bleibt auch jetzt hinweg. Nickel, Silber und Gold finden sich selten und ganz zufällig in der Stückbronze, dagegen wohl Wismuth in älteren Rohren, indem man dasselbe gemeinschaftlich mit Arsen als sogenannten Secretfluß vor dem Gießen in die Mischung brachte. Diese Metalle, sowie auch Schwefel und Blei, wenn sie im Kupfer oder Zink vorkommen sollten, gehen beim Schmelzen großentheils in die Krätze (Abbrand). Wolfram macht die Bronze härter, aber auch ungleichförmiger (Dingler's Journ. 172, 44).

Zusammensetzung von Geschützbronzen.

	Kupfer.	Zinn.	Blei.	Zink.	Eisen.	Arsen, Wismuth.
Franz. Normallegirung, 100 Kupfer und 11 Zinn (Zwölfpfünder)	90,09	9,9	—	—	—	—
Preuß. „ 100 „ „ 10 „	90,9	9,1	—	—	—	—
Englische Geschütze, 100 Kupfer und 12 Zinn	89,3	10,7	—	—	—	—
Achtpfünder, 100 Kupfer und 9 Zinn	92,6	7,4	—	—	—	—
Geschütze aus Luzern nach Bolley (Dingler's Journ. 162, 76)	88,929	10,375	0,062	0,419	0,110	—
„ „ „ „	89,835	9,813	0,133	0,036	0,008	—
Mörser aus China nach Roux (Wagner's Jahresber. 1861, S. 119)	88,11	3,6	—	7,10	1,63	—
Chinesische Kanonen nach Roux	71,16	—	—	27,36	1,40	—
Cochinchinesische Kanonen nach Roux	77,18	3,42	13,22	5,02	1,16	Spr.
„ Feldschlange nach Roux	93,19	5,43	—	—	1,38	Spr.
Kanonen von Gebrüder Keller, 100 Kupfer, 9 Zinn, 6 Messing mit 25 Proc. Zink	91,5	7,8	—	0,7	—	Spr.
Kanonen derselben Zeit, nach Bucher 100 Kupfer, 15 Zinn, 20 Messing	86	11,1	—	2,9	—	Spr.
Bückeburger Kanonen v. 1775, 100 Kupfer, 5 Zinn, 25 Messing	—	—	—	—	—	—
Turiner „ v. 1771, 100 „ 12 „ 6 „	—	—	—	—	—	—
Französische „ v. 1780, 100 „ — „ 61 „ schlecht	—	—	—	—	—	—
Russische Kanonen von 1819	88,61	10,70	—	—	0,69	—
Kanonen, nach Reichelt	75,76	3,14	3,60	17,49	—	—
„ „ „	89,23	10,77	—	—	—	—
„ „ „	89,26	5,50	3,89	1,35	—	—
„ „ „	90,73	9,27	—	—	—	—

Abel hat die Legirung verschiedener alten ostindischen, chinesischen und italienischen Geschütze analysirt (Phil. Mag. 23, 181).

c) Das Verfahren beim Schmelzen. Wie bereits oben bemerkt (S. 1114), zeigen die Geschütze auf dem Bruche sich nicht homogen, zwischen einem zähen, weichen, röthlichen Netzwerk, welches aus Kupfer oder solchem mit wenig Zinn besteht, zeigt sich eine bläuliche, sehr spröde und harte, förnig krystallinische zinnreiche Legirung (weiße Bronze, Zinnflecken), nach Marchand aus $Cu_4 Sn$ mit 68,33 Kupfer und 31,67 Zinn bestehend und von 8,9201 spec. Gew.; nach Anderen $Cu_6 Sn$ mit 77 Kupfer und 23 Zinn bei 8,75 spec. Gew. Nach C. Hoffmann besteht die bläulich weiße, sehr harte und krystallinische Legirung aus $Cu_3 Sn = 61^3/_4$ Kupfer und $38^1/_4$ Zinn, und die rothe mit zackiger Oberfläche und fein krystallinischem Bruche aus Cu_{30} bis $Cu_{40} Sn = 95^1/_4$ Kupfer und $4^3/_4$ Zinn. $Cu_4 Sn$ soll nach Marchand die einzige als chemische Verbindung anzusprechende Composition zwischen den beiden Metallen sein, welche in der Schmelzhitze wohl noch mehr Kupfer und Zinn aufnimmt, diesen Ueberschuß beim Abkühlen aber wieder fahren läßt; daher die Ausscheidung von Kupfer (mit wenig Zinn) beim Abkühlen der kupferreicheren Composition neben der weißen Bronze. Nach Anderen sollen sich die beiden Legirungen schon in der flüssigen Masse bilden, wofür der Umstand angeführt wird, daß das in die Risse der Form eindringende Metall (Krätzmetall) aus der weißen Legirung besteht. Man fand Krätzmetall aus 82,3 Kupfer und 17,7 Zinn zusammengesetzt. Je inniger nun die mechanische Mengung bleibt, von um so besserer Qualität fällt der Guß aus und dieses ist der Fall, wenn man eine hohe Schmelztemperatur giebt, das flüssige Metall öfters mit einer grünen Holzstange, namentlich auch vor dem Gusse nochmals stark umrührt, damit das Metall eine möglichst gleichmäßige Temperatur erhält. Da nun die weiße Bronze leichtflüssiger ist, als das rothe zinnarme Kupfer, so wird letzteres bei der Abkühlung an den Formwänden zuerst fest und da es in diesem Zustande ein größeres Volum einnimmt, als im flüssigen, so wird die längere Zeit flüssig bleibende weiße Legirung mehr nach innen und nach oben gepreßt, wodurch die erstarrende Masse porös ausfallen würde, wenn man derselben nicht durch den sogenannten verlorenen Kopf einen Druck entgegensetzte. Hierunter versteht man einen $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Länge des vertical gegossenen Geschützes betragenden Ansatz, welcher demnächst abgesägt wird, wo dann eine im Ganzen kupferreiche dichte Legirung zurückbleibt. Während nun das Aeußere des Rohres vorwaltend aus der kupferreichen weichen Legirung, das Innere der Längsachse noch aus harter weißer besteht und letztere nur theilweise ausgebohrt wird, so daß die Wände der Seele noch hart bleiben, so ist dadurch die Vorzüglichkeit der Bronze als Geschützmaterial erklärlich. Der harte Hohlraum widersteht dem Eindruck der Kugeln und der weiche zähe Mantel verhütet ein Springen. Zuweilen zeigt sich einige Minuten nach dem Gusse im oberen Theil der Formen ein Aufsprudeln, welches um so länger anhält, je höher die Temperatur und je größer das Gußstück, und es erhebt sich ein Theil des Metalls als Auswuchs, welcher aus zinnreicher Legirung besteht.

Setzt man die Legirung selbst aus reinem Kupfer und Zinn zusammen, so erhält man wegen Entstehung des Abbrandes eine Composition von unbestimmter Zusammensetzung, zumal auch die Sohle des Schmelzheerdes die Metalle in ungleichen Verhältnissen einsaugt. Dieser hauptsächlich durch Oxydation des Zinns entstehende Abbrand, welcher mit der Höhe der Temperatur steigt und $2^1/_2$ bis 10, meist 4 bis 6 Proc. beträgt (nach Marchand gingen bei 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer 1 bis $1^1/_2$ Th. verloren), muß durch Zinn oder besser durch vorgewärmte Bronze von bekannter Zusammensetzung ersetzt werden.

Wird, wie dieses häufig der Fall ist, altes Stückmetall von unbekannter Zusammensetzung umgeschmolzen, so kann man diejenige der fertigen Legirung noch weniger kennen. Man hat zwar wohl kurz vor dem Abstechen eine Schöpfprobe genommen und diese auf maßanalytischem Wege rasch auf Kupfer untersucht, aber während der Zeit ändert sich die Legirung doch immer. Auch das Gießen und Untersuchen einer Probestange rücksichtlich der Härte, Cohäsion, Dehnbarkeit ꝛc. giebt nicht den erwünschten Aufschluß, weil diese physischen Eigenschaften durch den Grad der Abkühlung sehr alterirt werden. Altes Stückmetall schmilzt rascher ein und erleidet wegen Gebundenseins des Zinns weniger Abbrand. Bei zu niedrigem Ansatz des letzteren muß nach dem Einschmelzen rasch gegossen werden. Zur Verminderung des Abbrandes ist die Anwendung von Gasfeuerung vorgeschlagen, bei welcher man den Luftzutritt mehr reguliren kann.

Die Ansicht, daß aus altem Material gegossene Kanonen durch wiederholten Umguß ein homogeneres, feineres Gefüge erhalten und dadurch besser werden, hat sich nicht immer bewährt, was zu der Annahme geführt, daß durch Aufnahme von Oxydul eine Verschlechterung herbeigeführt sei.

Gewöhnlich kommt alte Bronze mit zum Schmelzen. Sind nur Kupfer und Zinn ohne solche zu verwenden, so ist es, wie bemerkt, dem gewöhnlich üblichen Verfahren, zum eingeschmolzenen Kupfer angewärmtes Zinn zu setzen, vorzuziehen, dem eingeschmolzenen Kupfer nur etwa $^4/_5$ der nöthigen Zinnmenge zuzufügen, dann von einer sehr zinnreichen Kupferlegirung noch so viel, als zur Herstellung des bestimmten Mengenverhältnisses nöthig ist. So giebt man in der Lütticher Kanonengießerei zu 100 flüssigem Kupfer anfangs 8 Th. Zinn, zuletzt eine Legirung von 2 Kupfer und 1 Zinn.

d) Die Temperatur beim Gießen. Auch hierüber herrschen noch verschiedene Ansichten. Man hat zwar im Allgemeinen die Erfahrung gemacht, daß ein kalter Guß der nur etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzten Legirung meist ein blasiges Product liefert; dagegen ist man über den zu nehmenden Grad der Temperatur beim heißen Gusse noch nicht völlig im Klaren. Ein bei Weißglühhitze ausgeführter Guß soll das zu reichliche Hervortreten von Zinnflecken veranlassen. Der Hitzgrad muß ein solcher sein, daß die Form noch sicher und vollständig gefüllt wird, dann aber die flüssige Masse schnell erstarrt, damit die Sonderung verschiedener Legirungen möglichst verhütet wird. Mehrfach führt man den heißen Guß in dem Moment aus, wo die

Oberfläche der geschmolzenen Masse im Ofen mit hellem Glanze spiegelt.

e) **Das langsamere oder raschere Erstarren.** Die Art des Erstarrens ist, selbst eine gleiche Zusammensetzung vorausgesetzt, von wesentlichem Einfluß auf die Güte des Geschützes und gerade in diesem wesentlichen Punkte gehen die Ansichten sehr aus einander, deren Klärung durch die vielfach noch vorkommende Geheimthuerei erschwert wird. Nach Einigen soll bei rascherem Erstarren das Metall in den Formen steigen und poröse Stellen (**Gallen**) bekommen, nach Anderen bei langsamem Abkühlen sich die weiße Legirung in der Längsachse zu reichlich ansammeln. Meist wird eine rasche Abkühlung vorgezogen, wobei das flüssige Metall aber den erforderlichen, weder zu hohen noch zu niedrigen Hitzgrad haben muß.

Die Beschaffenheit der Form trägt wesentlich zu dem Verlaufe der Abkühlung bei. Früher war für den Kanonenguß die **Lehmförmerei** allgemein gebräuchlich, dieselbe ist aber neuerdings durch die wohlfeilere und rascher zum Ziele führende **fette Sandförmerei** vielfach verdrängt. Erstere hält man für das langsamere Erkalten wegen der abweichenden Aufstellungsweise in der Dammgrube geeigneter als letztere, und hat sie da noch beibehalten, wo die zu liefernden Kaliber häufig wechseln. Man müßte sonst bei der Massenförmerei mancherlei Modelle und eine große Anzahl von Formkästen haben. Eiserne Formen sind völlig ungeeignet, weil sie Gußstücke voll Blasen und Gallen liefern. **Morris** (**Dingler's** Journ. 166, 235) wendet als Formmaterial ein Gemenge von Porzellanerde, Lehm, Quarz und Glimmer an und bringt in der hohlen Form einen mit Wassercirculation versehenen Kern an, wodurch der Guß härter, fester und homogener als sonst werden soll.

Zusammensetzung der Beschickung. Man setzt die Beschickung seltener aus Kupfer und Zinn allein zusammen, meist fügt man alte Geschütze, Bohr- und Drehspäne, verlorene Köpfe, Weißmetall (in den Formen ausgesaigerte zinnreiche Legirung) und Wölfe (in eine Vertiefung neben dem Ofen gegossenes überschüssiges, beim Guß nicht verbrauchtes Metall) hinzu. Man verfährt am sichersten, wenn man sämmtliche Materialien analysirt und die Beschickung so berechnet, daß auf 100 Kupfer 13 bis 14 Zinn kommen, wobei dann mit Berücksichtigung des Abbrandes ungefähr ein Metall aus 100 Kupfer und 11 Zinn erfolgt. Meist aber schätzt der erfahrene Gießer nach dem Ansehen der alten Bronze und dem erfahrungsmäßigen Abbrand bei der vorhandenen Ofenconstruction und der üblichen Heizmethode die einige Zeit vor dem Abstechen zuzusetzende Zinnmenge ab.

Als Beispiele für solche Beschickungen mögen folgende gelten: Auf 2221 Kil. Guß 1162 Kil. Fabrikationsabfall, 804 Kil. alte Bronze, 222 Kil. neues Kupfer und 33 Kil. neues Zinn, wovon 1000 Kil. = 45 Proc. neues Geschütz erfolgen, 6 Proc. auf Abbrand und 49 Proc. auf Fabrikationsabfall kommen. — 4886 Pfd. Material, nämlich 2556 Pfd. Abfall, 1769 Pfd. alte Bronze, 480 Pfd. Kupfer und 73 Pfd. Zinn geben 2200 Pfd. Guß. Nach älteren Angaben rechnet man auf 100 Pfd. Guß 220 Pfd. Material, indem 12,5 Pfd. verschlackt werden und 107,5 Pfd. in den Abfall gehen.

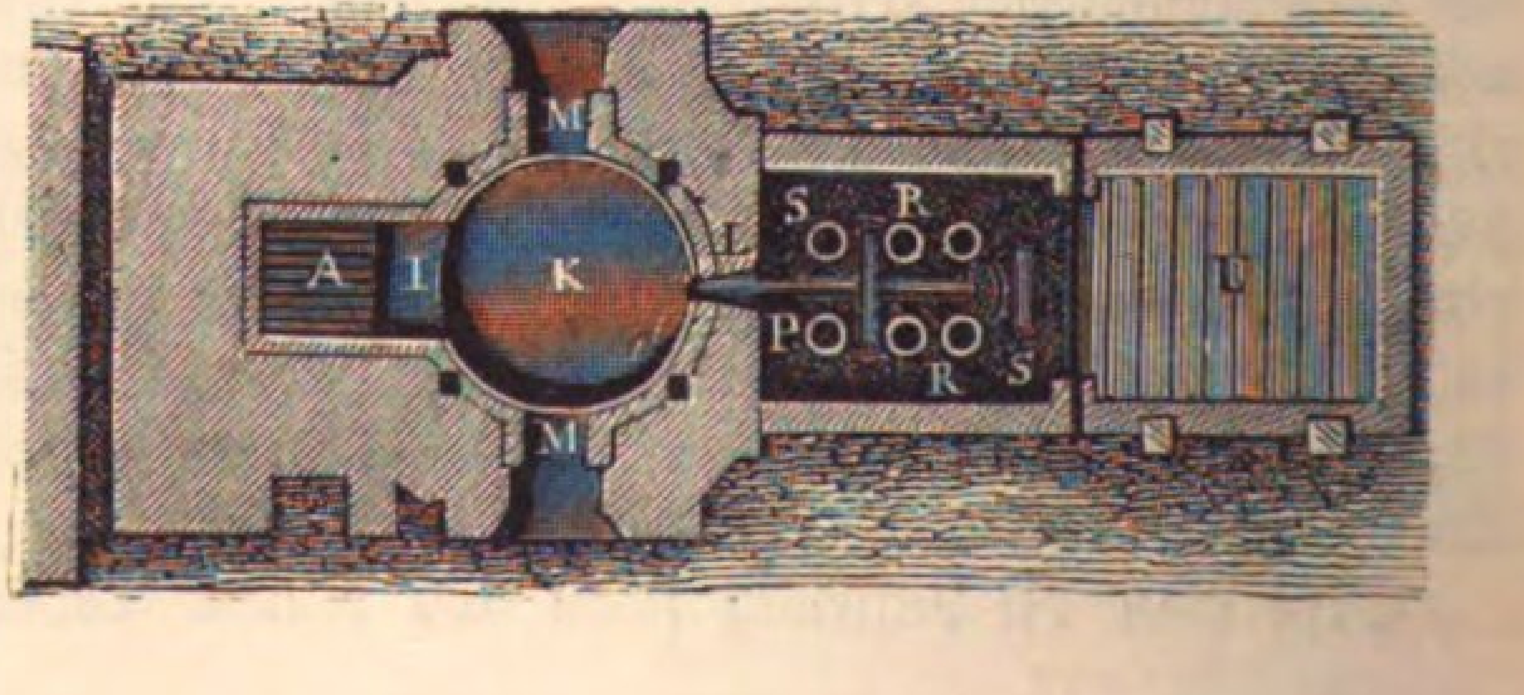
Dumas giebt aus der Geschützgießerei zu Toulouse folgende Verhältnißzahlen an:

Kaliber.	Belagerungs-Kanonen.		Feldkanonen.		Schlachtkanonen.		Haubitzen.		Mörser.	
	24	16	12	8	12	8	24	6	10	8
	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
Gewicht der Beschickung des Ofens	13481	9812	7894	5336	5512	3748	4013	5556	5567	2324
Gewicht der Gußwaare	8291	5821	4454	3153	2719	1883	3488	4932	5115	1883
Gewicht des beim Guß benutzten Metallüberschusses	3528	2712	2359	1356	2159	1356	—	—	—	—
Gewicht des Verlustes in den Canälen ꝛc.	330	320	309	298	309	298	298	309	309	309
Wahrscheinlicher Verlust	1332	959	772	529	325	211	227	315	143	132
Wahrscheinlicher Procentverlust	9,8	9,7	9,7	9,9	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,7

Schmelzöfen. Die meist für Holzfeuerung eingerichteten Oefen, welche zur Verminderung des Abbrandes ein möglichst rasches Schmelzen gestatten müssen, haben bald einen runden oder ovalen, bald und bei neueren Constructionen meist einen langgezogenen trapezförmigen Heerd bei niedrigerem Gewölbe, als im ersteren Falle. Der Heerd ist nach der Stichöffnung zu geneigt. Oefen der letzteren Art verdienen den Vorzug wegen Ersparung an Brennmaterial, geringeren Abbrandes und kürzerer Schmelzdauer, man kann sie aber nicht zweckmäßig so groß machen, daß sie an 300 Ctnr. Bronze halten, wie die Oefen ersterer Art. Die Speisung des Rostes geschieht zur möglichsten Vermeidung Luftzutritts auf den Heerd von oben und aus glei-sicht- hält man wohl das Brennmaterial auf dem Rost in dicker Schicht, legt also letzteren verhältnißmäßig tief unter die Feuerbrücke.

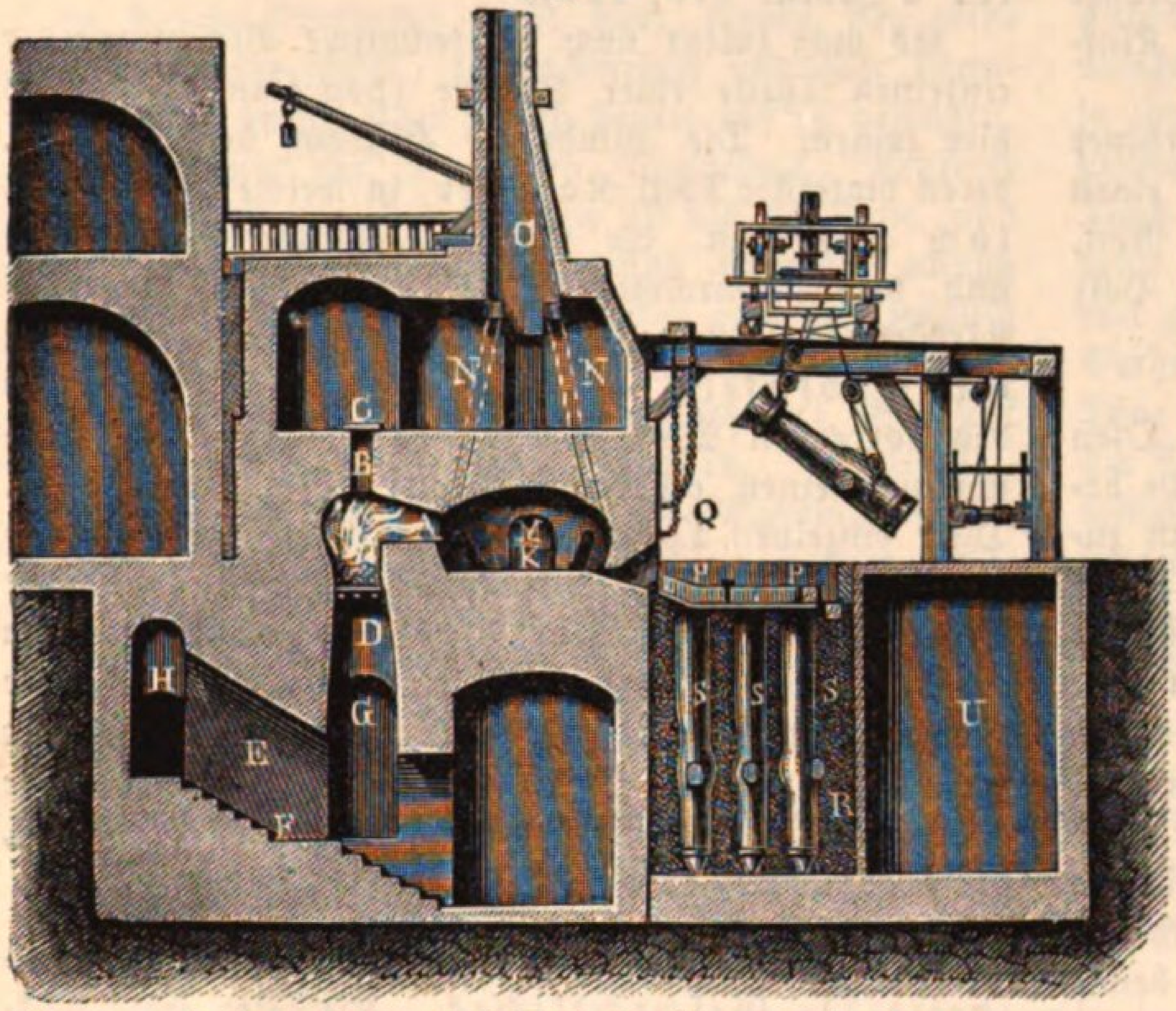
Ein **älterer Ofen mit rundem Heerde** in der Kanonengießerei zu **Toulouse** hat nachstehende Einrich-

Fig. 1095.



tung (Fig. 1095 u. 1096). *A* Rost. *B* Schürloch für gespaltenes Holz mit dem Schieber *C*. *D* Aschenfall. *G* und *H* durch *E* (mit der Treppe *F*) verbundene Zugcanäle, welche je nach dem herrschenden

Fig. 1096.



Winde mit dem Aschenfall *D* so in Communication gesetzt werden, daß sie ihre Wirkung nicht gegenseitig stören. *J* Feuerbrücke. *K* Ofenheerd. *L* Stichloch. *M* Arbeitsthüren. *N* Züge zur Vertheilung der Flamme über den Heerd. *O* Esse. *S* die senkrecht in der Dammgrube aufgestellten Formen (8 bis 14), bis zur Höhe der Eingußöffnung mit Dammerde *R* umstampft, welche nach vollendetem Guſſe in den Raum *U* geworfen wird. Nachdem die Grube bis auf eine Vertiefung zur Aufnahme des überschüssigen Metalls (Wolf) mit Dammerde gefüllt, mauert man in derselben die Gußrinnen *P* und zwar eine Hauptrinne, von welcher Seitenrinnen, 6 Zoll tief und 4 bis 5 Zoll breit, nach den Formen rechts und links hin führen. Mittelst der Kette *Q* entfernt man demnächst den eisernen Zapfen aus der Stichöffnung. Der Gußzapfen ist ein mit Lehm bekleideter eiserner Kegel von 6 Zoll Länge und 3 bis 4 Zoll Grundfläche, welcher von innen ins Gußloch gesteckt und vor den von außen ein mit Lehm bestrichener Stein gestellt wird. Ueber der Dammgrube ist ein Wagen mit einer Krahnvorrichtung beweglich, um die Formen nach dem Guſſe aus der Grube zu winden und zu transportiren.

Ein neuerer Doppelofen mit trapezförmigem Heerde*) zu 147 Ctnr. Bronze aus der Geschützgießerei in Spandau ist in Fig. 1097 u. 1098 abgebildet. *A* Heerd, an der Feuerbrücke 3 Fuß 9 Zoll, am Fuchs 3 Fuß breit, 13 Fuß lang. Die Heerdsohle liegt bei *m* 4 Fuß, bei *n* 3 Fuß 9 Zoll, bei *o* 2 Fuß 6 Zoll unter dem Gewölbe. Höhe von *kl* über der Hüttensohle 6 Fuß und unter der Feuerbrücke 1 Fuß 10 Zoll. Dicke des Schmelzheerdes *p* über *kl* an der Feuerbrücke 1 Fuß 6 Zoll, am Fuchs 1 Fuß. *a* Rost, 4 Fuß breit und 3 Fuß 9 Zoll lang, aus 23 Stück 4 Fuß langen und $1\frac{1}{2}$ Zoll breiten Roststäben bestehend, 5 Fuß 9 Zoll über der Hüttensohle und 2 Fuß 9 Zoll unter der Feuerbrücke. *b* Schürcanal, 1 Fuß weit, mit Schieber *h*. *c* Feuerbrücke, 1 Fuß breit und 2 Fuß unter dem Heerdgewölbe. *d* Abstichöffnung, darüber eine mit einer Thür verschließbare, zum Umrühren des Schmelzgutes dienende Oeffnung *q*. *e* Schauloch. *f* Thüren zum Nachtragen der Drehspäne, 10 Zoll hoch und resp. 1 Fuß und 1 Fuß 3 Zoll breit. *g* Oeffnung zum Eintragen größerer Stücke, 2 Fuß 2 Zoll hoch; die obere Kante der Oeffnung liegt 10 Fuß 8 Zoll über der Hüttensohle. *i* Aschenfall, 6 Fuß 10 Zoll unten lang und 3 Fuß 9 Zoll breit. *r* Gewölbe, 10 Fuß 8 Zoll lang und 4 Fuß 3 Zoll hoch. *s* Fuchs, 10 Zoll weit. *t* Esse, 2 Fuß weit. Ganze Länge von *g* bis *q* $21\frac{1}{2}$ Fuß, ganze Höhe $13\frac{1}{2}$ Fuß. Höhe des Doms *b* 3 Fuß 9 Zoll. Länge von *g* bis *n* 14 Fuß, von *n* bis *o* 3 Fuß. Die Länge der Fuchsöffnung ist der vorderen Breite der Heerdsohle gleich und sie steht mit dem Essenschacht durch einen senkrecht aufsteigenden Canal so in

Fig. 1097.

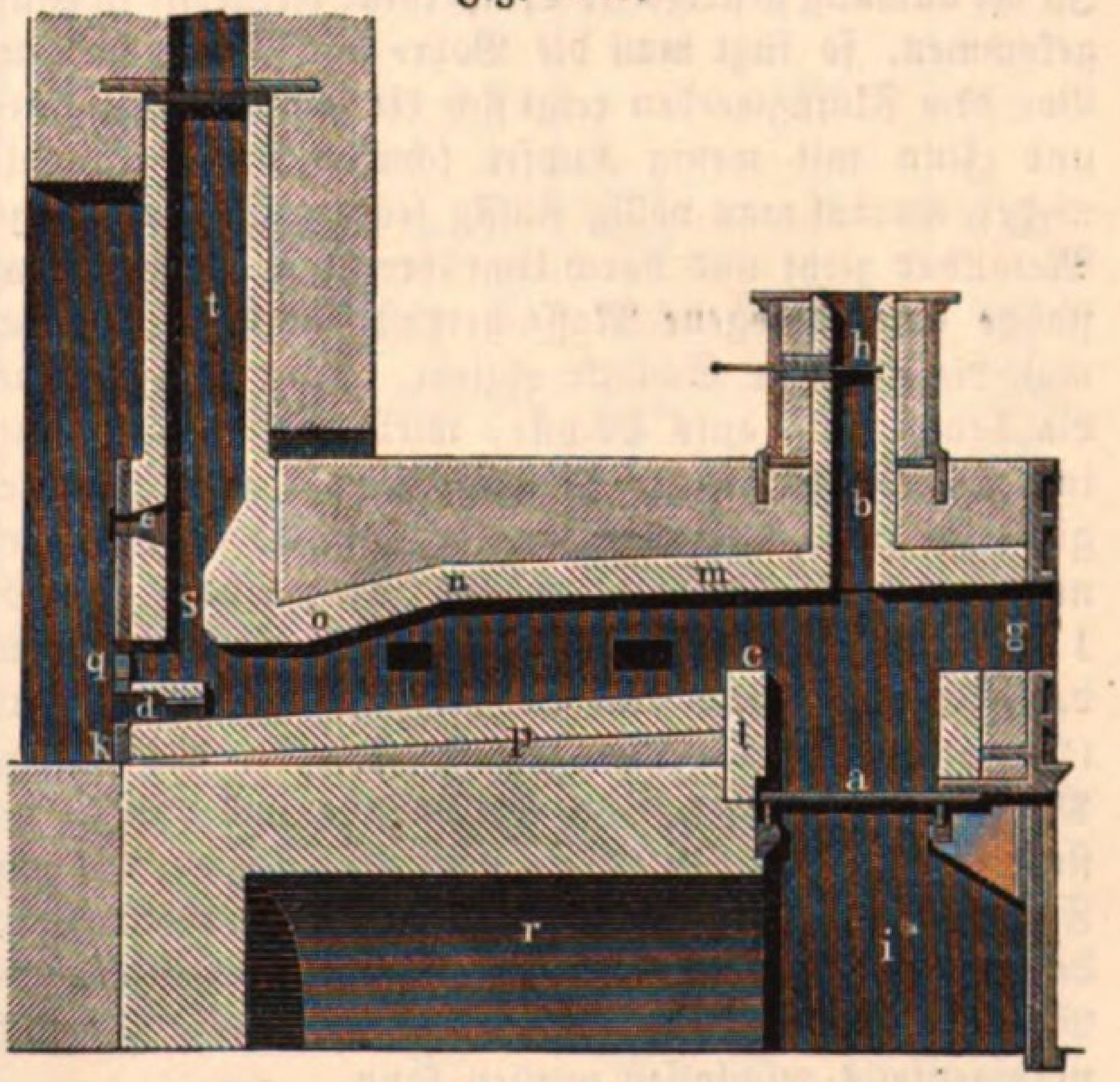
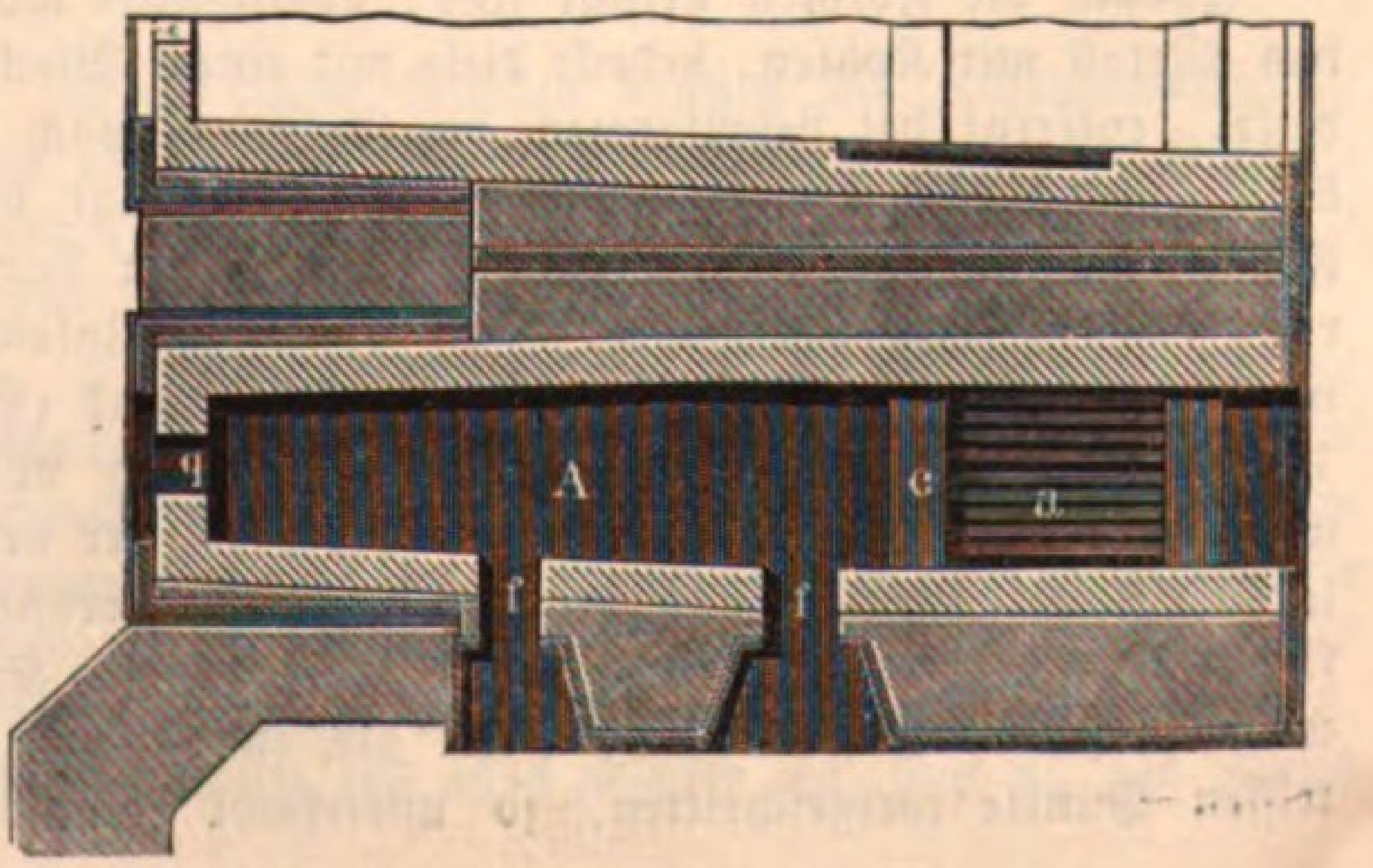


Fig. 1098.



*) Wiebe, Skizzenbuch, Heft 10, Taf. 4; Hütte 1856, Nr. 8 f und g; Situationsplan der Königl. Geschützgießerei in Spandau ꝛc.: Wiebe l. c. Heft 9, 15, 16.

Verbindung, daß letzterer sich in der Breitenrichtung des Ofens allmälig in demselben Verhältniß wie die Heerdsohle zur Essenweite verengt, wodurch die Flamme an die Seitenwände des Ofens geführt werden soll. Vor dem Ofen befindet sich eine mit einem Blechmantel umgebene 20 Fuß tiefe Dammgrube. 147 Ctnr. Bronze werden in diesem Ofen in $3\frac{1}{2}$ Stunden mit $2\frac{1}{4}$ Klafter Kiefernholz geschmolzen.

Ein von Werther (l. c. S. 133) beschriebener Ofen mit ovalem Heerd aus Chamottesteinen hat einen 4 Fuß 10 Zoll unter der Feuerbrücke liegenden Rost, auf welchem das durch einen Dom eingestürzte Holz in ganzen Scheiten stehend verbrennt.

Schmelzen der Bronze. Nachdem der Ofen abgewärmt, Heerd und Wände mit feuchter Asche bekleidet und der Gußzapfen eingesteckt ist, setzt man zunächst die gröberen Stücke ein, indem man sie in die Höhe der Eintragethür windet und dann auf Walzen auf die Heerdsohle rollt. Alte Kanonen werden ganz eingesetzt, nachdem die Henke abgeschlagen. Bedarf es eines größeren Zusatzes von Kupfer, so giebt man denselben gleich zur alten Bronze, wenn wenig, erst nach dem Einschmelzen der letzteren. (Kommen nur Kupfer und Zinn zur Verwendung, so bedient man sich zur Erzielung einer möglichst homogenen Legirung am besten des oben S. 1115 angegebenen Schmelzverfahrens.) Ist bei allmälig gesteigerter Temperatur die Masse in Fluß gekommen, so fügt man die Bohr- und Drehspäne zu. Vor dem Flüssigwerden zeigt sich die Masse weißglühend und Zinn mit wenig Kupfer schmilzt auf die Sohle nieder, worauf man völlig flüssig feuert, alle Ansätze ins Metallbad zieht und durch Umrühren mit einer Birkenstange eine homogene Masse herzustellen sucht, worauf man die gebildete Schlacke abzieht. Man steigert dann die Temperatur aufs Höchste, wirft das nöthige Zinn in kleinen vorgewärmten Barren ein, polt, zieht Schlacke, giebt bei verschlossenen Thüren eine starke Hitze, rührt nochmals um, schäumt ab und läßt, sobald das S. 1127 angegebene Kennzeichen eingetreten und nachdem der Gußzapfen durch eine Holzstange mit eisernem Schuh (Loseisen) in den Ofen gestoßen worden, das flüssige Metall in die abgewärmte Hauptrinne und von da systematisch in eine Querrinne nach der anderen, bis alle Formen nach und nach gefüllt sind. Das Loseisen hält der Gießer in einer Kette so, daß das ausströmende Metall daran vorbeifließt und damit das Stichloch nöthigenfalls geschlossen werden kann.

Sobald die Formen gefüllt sind, überschüttet man das Metall mit Kohlen, bedeckt diese mit einem Blechdeckel, entfernt bei Lehmformen die Gußstücke nach 4 bis 5 Tagen aus der Dammgrube und zerschlägt die Formen, in welche geringe Mengen von weißer Legirung (Krätz- oder Weißmetall) von ähnlicher Zusammensetzung wie die weiße Bronze eingesickert sind (S. 1125). Diese kommt entweder zur Beschickung oder wird als Krätze für sich verarbeitet. Nachdem der verlorene Kopf abgesägt und der Spannzapfen geebnet, schreitet man zum Ausbohren und Abdrehen der Kanonen. Ist die Bohrung der Seele bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten, so untersucht man die Kanone auf hauptsächlich durch Absaigern von Zinn oder zinnreichen Legirungen entstehende Fehler und falls sie die Probe besteht, bohrt man sie fertig und untersucht sie von Neuem. Neuerdings ist vorgeschlagen, die Bronzekanonen mit Draht zu umwickeln (Dingler's Journ. 179, 122).

Es mag zuletzt noch die technische Benennung der einzelnen Theile einer Kanone (von Canna, Röhre) hier folgen. Die cylindrische Höhlung heißt Seele, deren hinterster Theil Kammer, in welche das Zündloch gebohrt ist, die vordere Oeffnung Mündung und deren Durchmesser Kaliber. Den hintersten stärksten Theil der Kanone nennt man Bodenstück oder Bodenfeld, den mittleren Zapfenfeld und den vordersten Mundstück. Letzteres hat zur Verstärkung einen erhabenen Kranz, den Kopffries. Diese einzelnen Theile sind durch Friese, Gurten und Bänder von derselben Metallmasse geschieden, und der hintere Schluß der Kanone, der Stoß, endigt in einen traubenförmigen Knopf, die Traube. Die Kanone ruht mit ihren etwas breiten Schildzapfen auf der Lafette. In der Mitte des Schwerpunkts hat die Kanone zu beiden Seiten zwei metallene Handgriffe, die Delphine, zum Regieren beim Richten.

3) **Glockenmetall** (Glockengut, Glockenspeise)*). Geschichtliches. Kleinerer Handglöckchen, Schellen und Cymbeln bedienten sich schon im Alterthum die Hebräer, Babylonier, Aegypter, Chinesen besonders bei festlicher Musik und Tänzen. Die Römer hatten kleine Glocken an Hausthüren und in den Bädern. Die eigentlichen Kirchenglocken sind zuerst von Paulinus, Bischof zu Nola in Campanien, eingeführt, woher die Glocken den Namen Campana erhielten. In der Mitte des 6. Jahrhunderts wurden die Glocken in Frankreich, etwas später in England und erst im 11. Jahrhundert in Deutschland eingeführt. Die größten Glocken stammen aus dem Mittelalter; die Blüthezeit der Glockengießerei liegt zu Ausgang des 15. und zu Anfang des 16. Jahrhunderts. Das Gewicht einiger solchen großen Glocken ist nachstehendes: Der herabgefallene Iwan Weliki in Moskau vom Jahre 1653 wiegt 4800 Ctnr., eine andere herabgefallene Glocke daselbst 2880 Ctnr., noch zwei andere große Glocken daselbst 1600 und 1420 Ctnr., Toulouse 550 Ctnr., Stephansthurm in Wien 514 Ctnr., Olmütz 358 Ctnr., Paris 340 Ctnr., Mailand 300 Ctnr., Vatikan 280 Ctnr., Erfurt vom Jahre 1497 275 Ctnr. Neuerdings sind die Bronzeglocken mehrfach durch solche aus Gußstahl verdrängt und durch A-förmig gebogene Stahlgeläute zu ersetzen gesucht.

---

*) Schafhäutl im Münchener Ausstellungsber. 1855, Gruppe VI, S. 206; Bischoff l. c. S. 234; Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, I, 58. 119. 120; Launay, Glockengießer, Quedlinburg u. Leipzig 1834; Harzer, die Glockengießerei, Weimar 1854; Hahn, Campanologie, Erfurt 1802; Otte, Glockenkunde, Leipzig 1858. Ueber Akustik der Glocken in den Verhandlungen des großherzogl. hess. Gewerbevereins I. Bd. 1848, S. 334; Schmidt, Skizzenbuch 1864, 2. Abth., Taf. 5; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung. 1866, S. 310; Zehe, Glockengießerei des Mittelalters, Münster 1856; Maurel im Polyt. Centralbl. 1850, S. 410.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Den Hauptbedingungen für eine tadellose Glocke, starker und schöner Klang bei hinreichender Festigkeit und Härte, entspricht erfahrungsmäßig eine Legirung mit 20 bis 22 Proc. Zinn, welche letztere den hellsten und durchdringendsten Ton giebt. Solche Glockenspeise ist im Bruche feinkörnig, dicht, hart, spröde, von gelblich grauweißer Farbe, leichtschmelzig und sehr dünnflüssig. Ein grobzackiger Bruch deutet auf zu geringen, ein sehr feiner auf zu großen Zinngehalt. Letzterer schwankt indeß zuweilen zwischen 20 bis 25 Proc. und mehr. Fremde Beimengungen sind entweder unnütz oder schaden dem Ton, kommen indeß zuweilen zufällig durch unreine Materialien in die Glocken oder werden für ordinäre Glocken absichtlich zugesetzt, z. B. Zink und Blei, um sie wohlfeiler zu machen. Kleine Beimischungen von Zink und Eisen, auf Sprödigkeit hinwirkend, bringen einen schärferen Klang hervor. Die vortheilhafte Wirkung, welche ein Silbergehalt auf den Klang ausüben soll, ist illusorisch; vielleicht vermindert ein Silberzusatz nach neueren Versuchen den Klang. — Der Ton der Glocke hängt vom Durchmesser, der Dicke, Elasticität und Schwere derselben ab, und zwar die Höhe oder Tiefe nur vom Durchmesser der Mündung, während Höhe und Stärke der Glocke auf die Erzeugung eines reinen, hellen, nachhallenden Tons influiren. Die nach diesem auf vorher zulässige Berechnungen gegründeten Princip gegossenen Glocken haben in ihren Tönen der Rechnung völlig entsprochen. Abweichend hiervon soll nach Schafhäutl die Tiefe des Tons bei übrigens gleichen Verhältnissen mit dem Quadrate der Durchmesser zunehmen, und wenn Glocken von gleicher Materie in ihren Dimensionen in gleichem Verhältnisse zu- oder abnehmen, so verhalten sich die Töne derselben wie die Cubikwurzeln aus dem Gewichte. Da sich die Glocken wegen ihrer Sprödigkeit und zuweilen bedeutender Größe auf der Drehbank nicht mehr behandeln lassen, so müssen sie den beabsichtigten Ton durch den Guß, die Form und die Metallmischung erhalten.

Zusammensetzung von Glocken *).

	Kupfer.	Zinn.	Zink.	Blei.	Eisen.	Silber.
Thurmglocken, deutsche Becken, chines. Tam-Tams oder Gong-Gongs ..	78	22	—	—	—	—
Thurmglocke aus Reichenhall, 600 Jahre alt, spec. Gew. 9,1, nach Braunschweiger	76	24	—	—	—	—
Thurmglocke aus Reichenhall v. J. 1562, spec. Gew. 8,7, nach Braunschweiger	80	20	—	—	—	—
Thurmglocke aus Ziegenhain bei Jena, nach Reichert	71,48	33,59	—	4,04	—	0,12
„ „ Darmstadt, 1670 von Peter Enomy gegossen, nach Heyl	73,94	21,67	Spr. As	1,19	0,17	Nickel 2,11
Thurmglocke aus Darmstadt, nach Heyl	72,52	21,06	Spr. As	2,14	0,15	Nickel 2,66
„ „ Rouen aus dem 12. Jahrh., nach Girardin	76,1	22,3	1,6	—	1,6	—
„ „ „ „ „ „ „ „	71,0	26,0	1,8	—	1,2	—
Iserlohner größere Glocken, Hausglocken, Cymbeln, nach Bischoff	80	20	—	—	—	—
„ Uhrglocken nach Bischoff	75 bis 73	25 bis 27	—	—	—	—
„ Hausglocken „ „	71,43	26,40	2,17	—	—	—
„ kleine Glocken nach „	60	35	5	—	—	—
Schweizer Uhrglocken, sehr klingend und spröde, fast weiß	75,2	24,8	—	—	—	—
Glockenmetall, bleich, vom Klange des Silbers	40	60	—	—	—	—
Türkische Becken, nach Fleck, 8,945 spec. Gew.	78,51	10,27	—	0,52	0,18	—
Glocken zu Pariser Wanduhren, nach Berthier	72,00	26,56	—	—	1,44	—
Thurmglocke v. Willershausen a. Harz, 1704 in Hildesheim gegossen	74,79	20,29	1,85	3,00	—	—
„ „ „ „ „ „ „ „	69,62	25,99	2,55	1,45	—	—
Métal d'Alger zu Tischklingeln, 94,5 Zinn, 5 Kupfer, 0,5 Antimon	5	94,5	Antimon 0,5	Wismuth 0,5	—	—
Weiße Tischklingeln	17	80	—	—	—	—

Japanische Glockenspeisen (Karakane) bestehen aus:

	Kupfer.	Zinn.	Blei.	Eisen.	Zink.
1. Qual.	10	4	—	½	1½
2. „	10	2½	1⅓	—	½
3. „	10	3	2	½	1
4. „	10	—	--	—	—

Beste kleine Glocken besitzen die Zusammensetzung der ersten, große die dritte Qualität. Lothe für Glockenmetall bestehen aus 20 Messing, 10 Kupfer und 15 Zinn (Dingler's Journ. 183, 289).

Formen und Gießen der Glocken. Kleine Glocken (Tisch- und Hausglocken) formt man in fettem Sand, für Schellen wendet man auch wohl eiserne Formen an; große Glocken dagegen werden wegen der Festigkeit des Materials immer in Lehm geformt. Das Gießen geschieht in ähnlicher Weise, wie bei Geschützen. Man schmilzt erst alles Kupfer ein, fügt ⅔ des Zinns

*) Braunschweiger in Buchner's Repert. 8, 251; Reichardt in Dingler's Journ. 157, 239; Heyl in Ann. d. Chem. u. Pharm. 62, 85; Girardin in Erdmann's Journ. 60, 92; Fleck im Polyt. Centralbl. 1855, 69 u. 72.

hinzu und wenn alles Gekrätz von der Oberfläche entfernt ist, kurz vor dem Gießen $^1/_3$ Zinn nach. Man giebt $^1/_{10}$ bis $^1/_3$ mehr Material in den Ofen, als die Glocke wiegen soll. Das Schmelzen dauert bei größeren Glocken 6 bis 12 Stunden, die Abkühlung nach dem Gusse 24 bis 28 Stunden.

Die chinesischen Gongongs oder Tamtams*) (beckenartig geformte Instrumente, die mittelst eines lederüberzogenen Schlägels zum Tönen gebracht werden), sowie die türkischen und chinesischen Becken (Tingnings, Cymbeln) werden nach dem Guß rothglühend zwischen zwei Eisenplatten eingeschlossen, in kaltem Wasser abgelöscht und mit dem Hammer getrieben. Durch das anhaltende Ueberhämmern werden sie klingender und weniger brüchig.

4) **Spiegelmetall.** Geschichtliches. Die Aegypter und Juden besaßen Spiegel aus Kupfer, die Römer in der früheren Zeit solche aus Bronze, zur Zeit des Pompejus goldene und silberne.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Von einem Spiegelmetall verlangt man Härte, höchste Politurfähigkeit, sehr feinkörnigen Bruch und weiße Farbe. Man erreicht dies durch einen größeren Zusatz von Zinn (30 bis 35 Proc.) zum Kupfer, sowie auch wohl durch einen geringen Zusatz (1 bis 2 Proc.) von Arsen, Antimon oder Nickel, zur Erhöhung der Dichtigkeit und der weißen Farbe. Nimmt man zu viel davon (z. B. 10 Proc. Arsen), so werden die Spiegel leicht blind, desgleichen durch einen Bleizusatz, welcher allerdings die mechanische Bearbeitung begünstigt. Nach Sollit soll ein Arsenzusatz während des Schmelzens die Oxydation des Zinns verhindern. Als die beste Zusammensetzung sieht man die bei der Kanonenbronze sich ausscheidende weiße Legirung (S. 1125) von Cu_4Sn = 68,21 Kupfer und 31,7 Zinn oder die Verbindung von 2 Th. Kupfer und 1 Zinn, 66,6 Kupfer und 33,4 Zinn an. Otto (Dingler's Journ. 144, 238) erhielt die polirt weißeste Legirung bei 31,5 Proc. Zinngehalt. Mit steigendem Kupfergehalt (z. B. schon bei 29,5 Proc. Zinn) erhält die Legirung einen Stich ins Gelbliche und wird zum bräunlich gelben Anlaufen geneigter. Bei wachsendem Zinngehalt (z. B. schon bei 33 Proc.) stellt sich ein Stich ins Bläuliche ein, die Neigung zum Anlaufen nimmt ab, aber bei noch größerem Zinngehalt wird die Legirung wegen zu großer Sprödigkeit und Bröcklichkeit unanwendbar. Es scheint das Spiegelmetall eine wirkliche chemische Verbindung (Cu_4Sn) zu sein, wofür der Umstand spricht, daß schon kleine Verrückungen in der Mischung beim Bearbeiten fühlbar werden.

	Kupfer.	Zinn.	Zink.	Arsen.	Antimon.	Blei.
Spiegelmetall von der Formel Cu_4Sn	68,21	31,7	—	—	—	—
„ 2 Kupfer und 1 Zinn	66,6	33,4	—	—	—	—
Otto's weißeste Legirung	68,5	31,5	—	—	—	—
Schöner Metallspiegel aus dem Braunschweig. physik. Cabinet	65,15	32,78	—	—	—	—
90 Ctnr. schwerer Teleskopspiegel von Roß	67	33	—	—	—	—
Ausgezeichneter Hohlspiegel nach Ludwig (Pharm. Centralbl. 1855, S. 543)	69	28,7	—	Spr.	—	—
Mudge's Teleskopspiegel, 2 Pfd. Kupfer und 29 Loth Zinn	68,82	31,18	—	—	—	—
Spiegelmetall nach Edwards, 32 Kupfer, 16 Zinn, 1 Arsen	64	32	—	4	—	—
Richardson's Spiegelmetall zu Reflectoren: 32 Kupfer, 2 Zinn, 1 Messing, 1 Silber und 1 Arsen	65,3	30	0,7	2	Silber 2	—
Little's Spiegelmetall: 348 Kupfer, 165 Zinn, 12 Zink, 10,3 Arsen	65	30,8	2,2	1,9	—	—
Sollit's Spiegelmetall: 32 Kupfer, $15^1/_2$ Zinn, 2 Nickel	64,6	31,3	Nickel 4,1	Spr.	—	—
Chinesischer Metallspiegel nach Elsner	80,83	—	—	—	8,43	9,71
Composition von Kampmann u. Stengel, von Otto nicht bewährt gefunden	80,8	—	—	—	8,5	9,5
Römischer Metallspiegel, bei Mainz gefunden, nach Souchay (Dingler's Journ. 159, 463)	63,39	19,05	—	—	—	17,29
Cooper's Spiegelmetall, 350 Kupfer, 165 Zinn, 20 Zink, 10 Arsen, 60 Platin	57,8	27,3	3,6	1,2	Platin 10,8	—
Sonstige Zusammensetzungen: 32 Kupfer, 4 Messing, $16^1/_2$ Zinn, $1^1/_4$ Arsen.						

5) **Medaillenbronze.** Eigenschaften und Zusammensetzung. Dieselbe, in den ältesten Zeiten zu Münzen (S. 1117) verwendet, zeichnet sich vor dem Kupfer bei sehr feinem Korn durch mindere Oxydirbarkeit aus, ist aber wegen größerer Härte schwieriger zu bearbeiten. Diese Schwierigkeiten sind jedoch dadurch wesentlich verringert, seitdem man weiß, daß glühende Bronze durch Ablöschen weicher wird (S. 1111). Der Zinngehalt solcher harten Bronzen fällt etwa zwischen 8 bis 10 Proc., bei mehr Zinn wird die Legirung immer spröder. Zuweilen opfert man die spätere Härte und Dauerhaftigkeit einer größeren Weichheit behuf leichteren Prägens durch Erhöhung des Kupfergehalts. So enthalten französische Medaillen gesetzlich nur 5 Proc., dänische und italienische Scheidemünze 4 Proc. Zinn,

*) Erdmann's Journ. 1834, II. 202; 1847, Bd. 41, 84; Polyt. Centralbl. 1855, S. 69.

und Guettier schlägt solche mit 1 bis 2 Proc. Zinn vor, welche sich kalt und warm hämmern lassen, bei 5 Proc. nur in der Rothgluth, welche Eigenschaft erst bei einem Gehalt über 15 Proc. verschwindet. Ein geringer Zusatz von Zink und Blei ist nicht nachtheilig, erhöht im Gegentheil Farbe und Schmelzbarkeit. Englische Medaillen enthalten neben etwas Blei und Zink 8 bis 10 Proc. Zinn, Scheidemünzen in der Schweiz seit 1850, in Frankreich seit 1852, in Schweden seit 1855, in England seit 1860 und in Belgien seit 1861 = 95 Kupfer, 4 Zinn und 1 Zink, in Dänemark seit 1856 = 90 Kupfer, 5 Zinn und 5 Zink, in Italien seit 1861 = 96 Kupfer und 4 Zinn. Eine blaßrothe geschmeidige Medaillenbronze erhält man aus 97 Kupfer, 2 Zinn und 1 Zink.

Herstellung der Medaillen. Man gießt die rohen Metallscheiben in feuchtem Sand und bedient sich zum Einformen nach Puymaurin*) zweckmäßig als Modells einer verzinnten Medaille, deren Zinnüberzug die Größe des Schwindens ausgleicht. Zu heißer Guß erzeugt eine blasige Oberfläche, zu kalter stumpfkantige, unvollkommene Stücke. Diese werden noch glühend in Wasser abgelöscht, dadurch weich und nach je 3 Stößen des Prägewerks immer wieder geglüht, abgelöscht und geprägt, bis das Gepräge tief genug ist.

Um die Medaillen den alten Bronzen ähnlich zu machen, giebt man ihnen noch einen Ueberzug (S. 1055).

6) **Vergoldbronze** (Or-molu). Goldähnliche Mischungen zu Bijouterie- ꝛc. Waaren geben folgende, gewöhnlich zinkhaltige Mischungen:

	Kupfer.	Zinn.	Zink.	Blei.	Messing.
Zu Bijouterie	8	7	—	—	2
Für zu vergoldende Waare	58,3	16,7	25,3	—	—
Kelley's Bronze zu Schmucksachen	91	2	6	1	—
Bath's witterungsbeständige Bronze	576	59	—	—	48
Sehr dünnflüssig, für kleinere Artikel	94,12	5,88	—	—	—
Goldähnliche Mischung	90,5	6,5	3,0	—	—
Chrysochalk (Dingler's Journ. 129, 438; verschieden von Tomback S. 1106)	95	5	—	—	—

7) **Bronze zu Schiffsbeschlägen.** Dieselbe in gewalzten Platten widersteht bei einem Gehalt von 4,5 bis 5,5 Proc. Zinn dem Einfluß des Meerwassers weit länger als reines Kupfer. Bei weniger als 3 Proc. Zinn nimmt die Dauer wesentlich ab. Man hat das Zinn wohl zum geringen Theil durch Zink oder Blei ersetzt (0,5 bis 1,3 Proc.). Ersteres soll die Bronze gleichmäßiger machen*).

8) **Bronze zu Maschinentheilen****). Eigenschaften und Zusammensetzung. Wegen ihrer höheren und nicht besseren Qualität wird die Bronze seltener zu Maschinentheilen angewendet, als Legirungen aus Kupfer, Zinn und Zink (Rothguß), besonders aber solche aus vorwaltend Zinn oder Blei mit Antimon und wenig Kupfer (Weißguß). Letztere sind bei richtiger Zusammensetzung häufig dauerhafter, nutzen sich weniger ab und greifen als Achsenlager bei mangelhafter Schmiervorrichtung die Achsenschenkel weniger an, als solche von Rothguß und Bronze.

Im Nachstehenden sollen einige zu Maschinentheilen benutzte Bronzelegirungen aufgeführt, die übrigen aber an den betreffenden Stellen später nachgetragen werden. Die hierher gehörigen Legirungen halten gewöhnlich 80 bis 90 Proc. Kupfer. Bei weniger werden sie zu spröde, bei mehr zu weich. Die kupferreicheren sind schmiedbar und ein Zinngehalt von 1 bis 2 Proc. verhütet die Entstehung von Gußblasen.

	Kupfer.	Zink.
Lagermetall für Locomotivachsen zu Seraing, nach E. Schmidt; Aachen-Mastrichter Rothgußfutter	86	14
Achsenlager von Eisenbahnwagen, Saarbrücken	82	18
„ „ „ Westphalen	84	16
Haberland's Composition, sehr flüssig und schöne Güsse liefernd	90	10
Spulpfropfen an kupfernen Feuerkästen der Locomotiven	98,04	1,96
Zahnräder	91,3	8,7
Eisler's Mischung statt Messings, auch Hartloth für Kupfer	94,1	5,9
Zu Rädern an Spinnmaschinen nach Köchlin, gut zu gießen und zu bearbeiten	88,8	11,2
Stempel für Goldarbeiter, scharfe Contouren gebend	83,3	16,7
Hartguß, härter als Bronze, zu Meißeln, Einsatzmuttern, Richtmaschinen ꝛc. bei der preußischen Artillerie	88,8	11,2

D. **Legirungen von Kupfer, Zinn und Zink (bronzeartiges Messing)*****). Die hierher gehörigen Legirungen können sein:

1) Messing (Kupferzink) mit einem untergeordneten Zinngehalt. Der Zinngehalt, gewöhnlich nicht über 3 Proc., macht das Messing leichtflüssiger, dichter, guß- und politurfähiger, klingender und von schönerer Farbe (letztere besonders erwünscht, wenn das Metall vergoldet oder goldfarbig gefirnißt werden soll); nimmt man mehr davon, so wird die Le-

*) Erdmann's Journ. 60, 813.

**) Karmarsch in Prechtl's techn. Encyklop., Artikel Bronze; Polyt. Centralbl. 1859, S. 709; Bolley in Dingler's Journ. 129, 438; Ueber Achsenlager in Polyt. Centralbl. 1860, S. 33; Wagner's Jahresber. 1859, S. 91; Bischoff, l. c. S. 255.

***) Calvert und Johnson in Dingler's Journ. 138, 290.

*) Puymaurin, Rapport sur les procédés chim. et méch. pour la fabricat. des médailles de bronze. Paris 1824; Karmarsch, Mechan. Techn. 1866, I. 585.

girung zu hart und spröde. Mit steigendem Kupfergehalt, der selten unter 50 Proc. beträgt, wird die Legirung hämmerbarer, fester, dehnbarer und schöner gefärbt, bei abnehmendem (wenn weniger als $^2/_3$ der Legirung) härter, heller, brüchig und trocken. Häufig ersetzt man das Zinn theilweise durch Blei, um die Sprödigkeit zu mindern und die Legirung billiger und zur Bearbeitung durch Drehen, Ciseliren ꝛc. geeigneter zu machen (S. 1082), dasselbe saigert aber leicht aus, erzeugt fleckige Partien und beeinträchtigt in größerer Menge angewendet die Dehnbarkeit.

Nach den Untersuchungen von Hambly (Liebig's und Kopp's Jahresber. 1856, S. 779) zeigte eine Statue an verschiedenen Stellen eine jedoch nicht bedeutend abweichende Zusammensetzung.

Als solche Legirungen sind zu bezeichnen:

a) Moderne Statuenbronze. — Eigenschaften und Zusammensetzung. Von einer guten Statuenbronze erwartet man große Dünnflüssigkeit, um scharfe Abgüsse zu geben, bei feinem Korn eine gewisse Härte, dabei aber noch hinreichende Zähigkeit, um sich gut bearbeiten zu lassen, röthlich gelbe Farbe und die Fähigkeit, eine schöne grüne Patina (S. 1055) anzunehmen. Diesen Anforderungen entsprechen weder echte Bronze (Kupferzinn), noch wirkliches Messing. Erstere ist sehr strengflüssig, nicht sehr dünnflüssig, giebt ungleichmäßig zusammengesetzte Güsse (S. 1114), läßt sich nur mangelhaft ciseliren u. dgl. m., und ist nebenbei theurer. Messing mit geringerem Zinkgehalt (bis 25 Proc.) hat zwar eine schöne Farbe, nimmt eine gute Patina an und läßt sich gut bearbeiten, ist aber meist etwas zu zähe und nicht hart und dünnflüssig genug. Bei 50 bis 58 Proc. Zink tritt zwar größere Dünnflüssigkeit ein, aber die Legirung wird zu spröde und von minder schöner Farbe. Dagegen entsprechen obigen Anforderungen Kupferlegirungen mit 10 bis 18 Proc. Zink und 2 bis 4 Proc. Zinn. Bei größerem Zinngehalt wird die Legirung zu spröde, bei größerem Zinkgehalt verliert sie ihre angenehme Farbe und erhält eine zu grüne und rauhe Patina. Von Manchen wird behuf leichterer Bearbeitung der Legirung ein geringer Bleizusatz genommen, welcher aber, wenn zu groß, der Statue wegen Aussaigerung ein fleckiges Ansehen geben und eine ungleiche Patina hervorbringen kann. Die Statuenbronze ist härter und zäher als Messing, dagegen weniger als echte Bronze.

Nach den Untersuchungen von C. Hoffmann (Berliner Gewerbe-, Industrie- und Handelsblatt 1843, S. 209) liegen die brauchbaren Legirungen für Statuenbronzen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in folgenden Grenzen:

Kupfer.	Zink.	Zinn.	Spec. Gew.	
84,42	11,28	4,30	8,7375	Grenze des Rothgelb.
83,05	13,03	3,92	—	—
81,05	15,32	3,63	—	orangegelb.
78,09	18,47	3,44	—	desgl.
73,58	23,27	3,15	—	desgl.
70,36	26,88	2,76	—	hellgelb.
65,95	31,56	2,49	8,4675	Grenze des Hellgelb.

Die drei ersten Legirungen eignen sich namentlich auch wegen Bildung guter Patina zu Kunstsachen, die letzteren Legirungen, härter, schwerer zu bearbeiten und billiger, wegen ihrer mehr gelben Farbe zum Vergolden.

Guettier (Dingler's Journ. 114, 281) giebt folgende Zusammensetzungen an:

Kupfer.	Zink.	Zinn.	Farbe.	
84	11	5	orangeroth	nehmen schöne Patina an.
83	12	5	desgl.	
81	15	4	desgl.	
78	18	4	orange	weit härter.
73	23	4	hellorange	
70	27	3	hellgelb	
65	32	3	desgl.	

d'Arcet empfiehlt als beste Mischung für Bildsäulen und Gußwaaren 82 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn und 1 $^1/_2$ Blei.

Analysen von Statuen*).

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.	Eisen.	Nickel.	Antimon.
Reiterstatue Ludwig XIV., 1699 von Keller gegossen, 21 Fuß hoch, 52263 franz. Pfd. schwer, nach d'Arcet	91,40	5,53	1,70	1,37	—	—	—
Statue Henry IV. auf dem Pont neuf in Paris, nach d'Arcet	89,62	4,20	5,70	0,48	—	—	—
Reiterstatue Ludwig XV. von Gor, 16$^2/_3$ Fuß hoch, 60000 Pfd. schwer, nach d'Arcet	82,45	10,30	4,10	3,15	—	—	—
Minervastatue in Paris	83	14	2	1	—	—	—
Napoleonstatue in Paris	75	20	3	2	—	—	—
Vendome-Säule aus eroberten Kanonen	89,2	0,5	10,2	0,1	—	—	—
Legirungen von Stiglmayr in München, z. B. die Bavaria, 95 Fuß hoch, aus 1560 Ctnr. Erz aus erbeuteten Geschützen (Nerostatue von Zenodorus 120 Fuß, Koloß zu Rhodus 99 Fuß hoch) zu 233,000 Gulden	91,5	5,5	1,7	1,3	—	—	—
Lessingstatue in Braunschweig, von Howald gegossen	84,2	11,5	3,55	0,75	—	—	—
Löwe auf dem Burgplatz in Braunschweig	81,0	10,0	6,5	2,5	—	—	—
Statue von Melanchthon in Wittenberg und von Friedrich Wilhelm IV. in Köln, von Gladenbeck (30 Loth Kupfer, 2$^1/_2$ Loth Zink und 1 Loth Zinn)	89,55	7,46	2,99	—	—	—	—

*) Karmarsch in Polyt. Centralbl. 1849, S. 709; Magnus in Dingler's Journ. 162, 173. 313. 370; Wagner's Jresber. 1859, S. 91; 1864, S. 118.

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.	Eisen.	Nickel.	Antimon.
Statue vom Graf von Brandenburg, Thaer und vom Löwenkämpfer vor dem Museum in Berlin von Gladenbeck (32 Loth Kupfer, 3½ Loth Zink und ½ Loth Zinn)	88,88	9,72	1,40	—	—	—	—
Blücherstatue in Berlin, gegossen von Lequene (68 Kupfer, 4 Zink, 3½ Zinn)	90,1	5,3	4,6	—	—	—	—
Amazone in Berlin von Fischer	90	6	4	1	—	—	—
Friedrich der Große in Berlin von Friebel (55 Pfd. Kupfer, 6 Pfd. Zink, 27½ Loth Zinn, 13¾ Loth Blei, nebst Fußgestell 666 Ctnr. schwer, 240,000 Thlr.)	88,3	9,5	1,4	0,7	—	—	—
Chinesische Bildsäulen	74	10	1	15	—	—	—
Schäfer nach Thorwaldsen am Teich beim neuen Palais bei Potsdam, 1825 gegossen, nach Ziurek	88,66	1,28	9,20	0,77	—	—	—
„ Reimann	89,20	1,12	8,86	0,51	0,18	—	—
Bacchus im sicilianischen Garten zu Sanssouci, zwischen 1830 u. 1835 von Hopfgartner in Rom gegossen, nach Ziurek	89,34	1,63	7,50	1,21	0,18	—	—
„ Olshausen	88,23	2,55	7,09	1,63	0,31	0,08	Spr.
Germanicus zu Charlottenhof bei Potsdam, in Rom etwa 1820 gegossen, nach Tiestrunk	89,78	2,35	6,16	1,33	—	0,27	—
„ Reimann	89,30	2,44	6,96	0,62	0,08	—	—
Große Kurfürst in Berlin, 1703 aufgestellt (Schwanzspitze des Pferdes), nach Finkener	89,09	1,64	5,82	2,62	0,13	0,11	0,60
„ Weber	87,91	1,38	7,45	2,65	—	0,20	Spr.
Sklave am Postament dieser Statue, nach Rammelsberg	90,55	—	7,50	0,73	0,25	Ni u. Zn 0,40	—
„ Finkener	88,92	0,48	7,54	1,10	0,06	Ni 0,21	0,13
Diana im Hofgarten zu München, 1600 gegossen, nach Tiestrunk	77,03	19,12	0,91	2,29	0,12	0,43	—
„ Hampe	76,90	19,69	0,64	2,68	0,17	0,10	—
Figur auf dem Residenzhof in München, 1600 gegossen, nach Sonnenschein	92,88	0,44	4,18	2,31	0,15	—	—
„ Hampe	91,84	—	5,64	2,46	0,08	0,12	—
Mars- und Venusgruppe in München aus dem Jahre 1585, nach Weber	94,12	0,30	4,77	0,67	—	0,48	—
Bronze aus Augsburg aus dem 16. Jahrhundert, nach Rammelsberg	89,43	—	8,17	1,05	0,34	0,19	—
„ Hampe	90,37	—	6,90	2,55	Spr.	Spr.	Schwefel 0,08
Bronze aus alten Gräbern bei Augsburg, nach Weber	94,74	0,54	1,64	0,24	—	0,71	0,84

Formen und Gießen der Statuen*). Man trägt entweder auf einem rohgeformten Kern Wachs auf, arbeitet in demselben das Modell aus, bedeckt dasselbe mit feinem, dann grobem Lehm und schmilzt aus der getrockneten Form zuletzt das Wachs aus; oder man bildet die Form aus einzelnen Sandkernstücken über einem Gipsmodell und bringt demnächst an die Stelle des letzteren einen Kern, um einen hohlen Guß zu erhalten.

Das Einschmelzen und Gießen geschieht ähnlich, wie bei der Kanonenbronze. Man setzt in den rothglühenden Ofen zuerst das Kupfer ein, fügt zu dem mit Kohle bedeckten flüssigen Kupfer erst das erwärmte Zink, dann das Zinn und pohlt wiederholt mittelst einer Holzstange, um eine gleichmäßige Legirung zu erhalten und gebildete Oxyde zu reduciren. Das dünnflüssige Metall sticht man zunächst in ein über der Form befindliches abgewärmtes Becken ab und nachdem die Oberfläche von Krätze, Kohle &c. gereinigt, stößt man die Eisenpropfen, Birnen, aus den Gußröhren des Beckens und entleert so das Metall in die eingedämmte Form. Etwa 2 bis 3 Tage nach dem Guß hebt man Form und Guß zusammen aus, zerstört erstere und bearbeitet den Guß weiter. Man hat 5 bis 10 Proc. Abbrand.

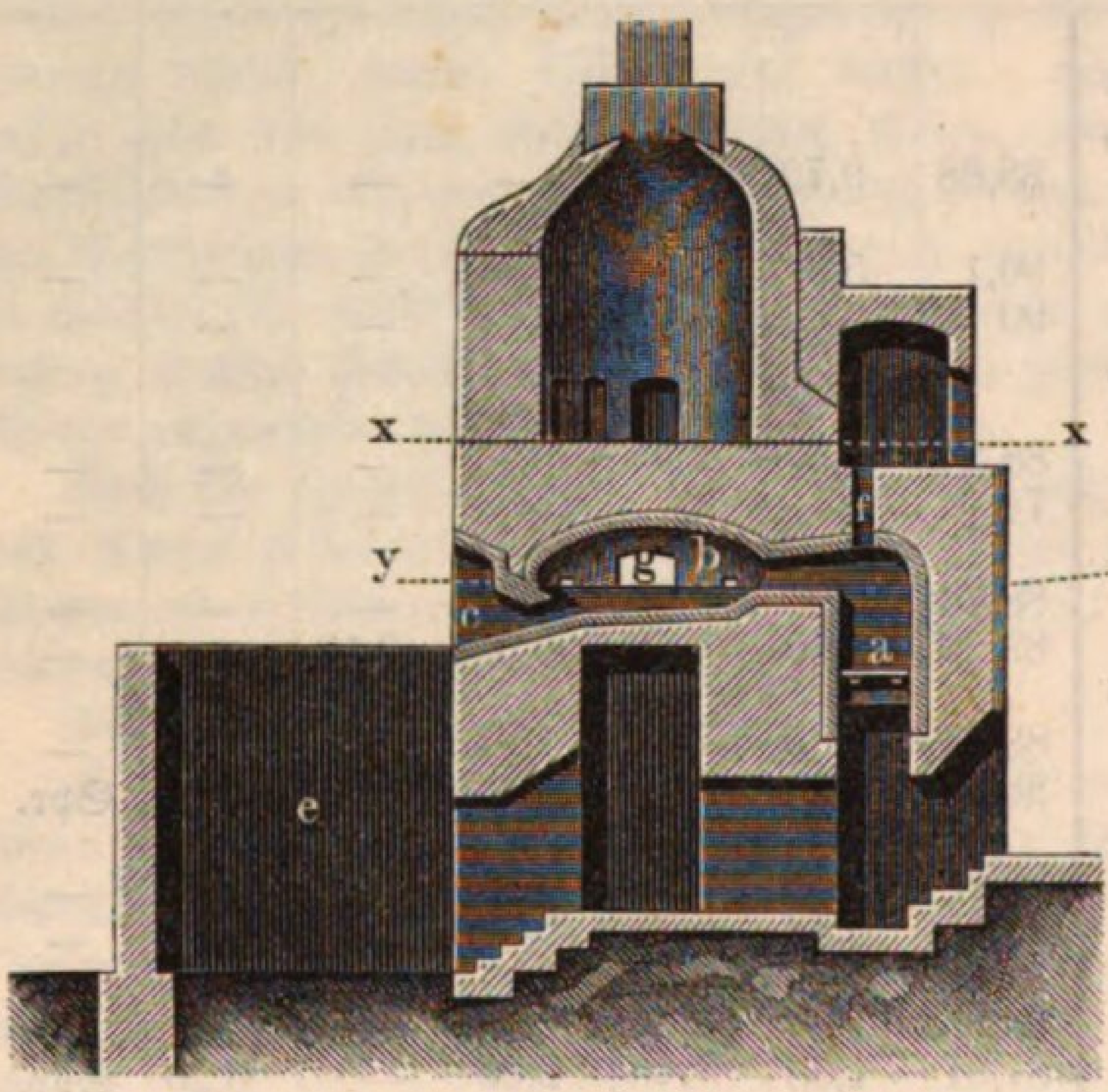
Ein Schmelzofen in der königlichen Erzgießerei in München zu 250 Ctnr. Einsatz hat die in Fig. 1099 bis 1101 dargestellte Form in $1/_{240}$ der wirklichen Größe. Fig. 1100 Schnitt nach *xx*, Fig. 1101 Schnitt nach *yy*. *a* Rost. *b* Schmelzheerd. *c* Abstichöffnung. *d* sechs Canäle in der Umfassungsmauer zur Abführung der Verbrennungsproducte. *e* Dammgrube. *f* Schürcanal. *g* Chargiröffnungen.

Bronziren. Man giebt den fertigen Statuen gewöhnlich, um ihnen den grellen Metallglanz zu benehmen, auf die S. 1056 angegebene Weise eine mattbräunliche oder schwärzliche Farbe, wie sie sich durch längeres Stehen frischer Statuen im Wetter bildet, oder gleich einen grünen Ueberzug von kohlensaurem Kupferoxyd (S. 1057), wie dieselben Statuen bei sehr

*) Karmarsch, Mechan. Technol. 1866, I. 123; Bischoff l. c. S. 204; Erdmann's Journ. 32, 226; Schmidt, Skizzenbuch 1864, 2. Abthl., Taf. 6; Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung, 1866, S. 315.

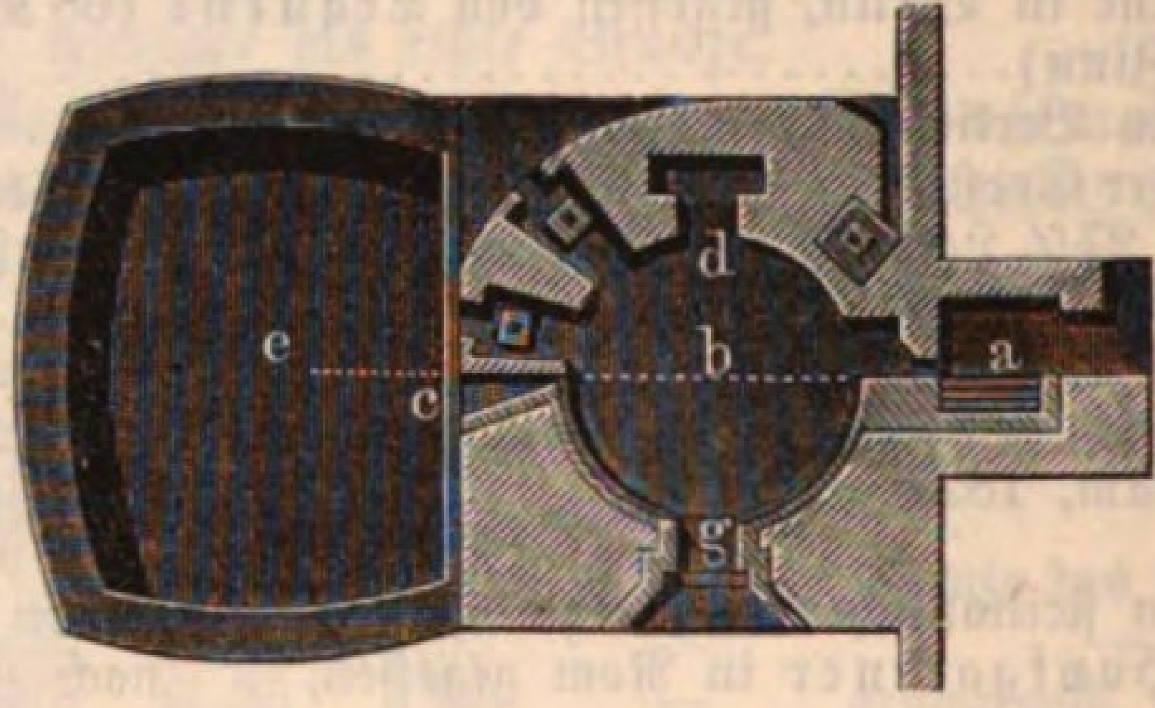
langem Stehen an der Luft erhalten, namentlich Antikbronze denselben zeigt (Patina S. 1055). Der Um-

Fig. 1099.



stand, daß manche Bronzen mit der Zeit eine grüne Farbe annehmen, andere schwarz bleiben, hat Veranlassung zur Analyse einer großen Anzahl von Bronzen gegeben, welche ergeben haben, daß die Zusammensetzung der Bronzen keinen wesentlichen Einfluß auf die Entstehung der grünen Patina ausübt, ihre Entstehung aber verhindert, wenn die Statuen mit Schwefelwasserstoff-Ausdünstungen in Berührung kommen, in Folge dessen sich schwarzes Schwefelkupfer bildet (S. 1055). Nach Bischoff geht das Schwefelkupfer auch allmälig in kohlensaures Kupferoxyd über, seine Bildung läßt sich aber überall umgehen, wenn man auf den Statuen

Fig. 1100. Fig. 1101.



Kupferoxyd bildet, welches von jener Schwefelverbindung nicht verändert wird und leicht in kohlensaures Salz übergeht.

b) Legirungen zu Schmucksachen und anderen Zwecken. Hierher gehören eine größere Zahl bereits unter Messing und Tomback angeführter Legirungen mit geringem Zinngehalt (Römische Münzen, manches Messingblech und Draht, Potin, Messingschlagloth, d'Arcet's Vergoldbronze, französischer Tomback zu Gewehrbeschlägen, goldähnlicher Tomback, Oreide, Talmi, Similor, Bronzepulver), welche durch nachstehende noch vervollständigt werden sollen:

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.
Neugold, schwach gelb, 32 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn, 1½ Blei	58,71	33,03	5,50	2,75
Bidery, zu ostindischen Vasen, sehr weiß und glänzend, 16 Kupfer, 11 Zink, 2 Zinn, 4 Blei	48,50	33,32	6,06	12,12
Jackson's Blechmetall zu gepreßten Waaren, 46 Kupfer, 1 bis 4 Zinn, 22 bis 26 Zink	63,88 bis 63,01	30,55 bis 35,61	5,55 bis 1,39	—
Bristoler weißes Knopfmetall zu Knöpfen, Leuchtern, Theekannen 2c. 32 Messing, 4 Zink, 2 Zinn	57,9	36,8	5,3	—
und 32 „ 3 „ 1 „	61,12	36,11	2,77	—
Lagermetall für Locomotiven zu Seraing	89	9	2	—
Stopfbüchsen für Kolbenstangen einer belgischen Locomotive	90,2	6,3	3,5	—
Maschinentheile, die Stößen ausgesetzt sind, als Cylinderkolben, Pumpenstiefel 2c., aus 100 Kupfer, 30 Zink, 5 Zinn	74,1	22,2	3,7	—
Dampfkolben an Locomotiven, 100 Kupfer, 10 Zink, 3 Zinn	88,5	8,9	2,6	—
Abstreichmesser oder Rakel zum Abstreichen der Farbe von den Walzen der Kattundruckmaschinen, 100 Kupfer, 13 Zink, 10 Zinn (Dingler's Journal 163, 463)	80,5	10,5	8	—
Desgleichen aus Dresden, sehr elastisch, messinggelb, hart, beim Umschmelzen zinnweiß und spröde, 17 Kupfer, 2 Zink, 1 Zinn	85,8	9,8	4,9	—
Gegossene Schaufeln, geschmeidig und hämmerbar, 3 Kupfer, 2 Zink, 1 Zinn	50	33,6	16,4	—
Dampfkolben zu Locomotiven	84	8,4	2,9	4,7
Maschinentheile, welche hohe Temperatur aushalten müssen, 17 Kupfer, 1 Zink, ½ Zinn, ¼ Blei	90,7	5,3	2,7	1,3
Chinesische Metallbronze zu Beschlägen, weiß, sehr politurfähig, sehr fest und gut zu gießen	72,5	14,3	4,7	18,5
Stephenson's Kolbenringe von Locomotiven, mit 0,4 Proc. Eisen	84	8,3	2,9	4,3
Zapfenlager nach Stolba, mit 0,5 Proc. Eisen	72,4	20,9	4,7	1,5
Chinesische Münzen (Tschin) enthalten nach Genth (Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1859, S. 105) 55 bis 61 Kupfer, 30 bis 35 Zink, Spr. bis 3 Proc. Zinn, außerdem Antimon, Arsen, Blei, Eisen und Nickel.				

2) Bronze (Kupferzinn) mit einem Zinkgehalt. — Eigenschaften. Derartige Legirungen werden hauptsächlich zum Maschinenbau angewendet und in der Technik gewöhnlich Lagermetalle genannt. Je nach ihrer Verwendung müssen sie gewissen Anforderungen genügen. Zapfenlagermetall muß große Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen den Druck schwerer Walzen, geringen Reibungswiderstand, in Folge dessen geringe Erwärmung und Abnutzung gestatten. Der Hitze auszusetzende Theile müssen strengflüssiger, also kupferreicher sein, desgleichen auch stärkerem Druck ausgesetzte (Lenkstangenlagerfutter). Sonstige Gußartikel, welche auf

der Drehbank oder mittelst der Feile zu poliren, müssen minder strengflüssig, aber dünnflüssig sein und eine schöne Politur annehmen. Durch geeignete Zusätze von Zinn und Zink kann man der Legirung eine bestimmte Härte und Zähigkeit ertheilen, je nachdem sie z. B. ununterbrochene Stöße aushalten oder eine größere Dehnbarkeit haben soll. Zu viel davon erzeugt Sprödigkeit. Bei einem größeren Bleigehalt lassen sich die Gegenstände leichter gießen, poliren und sonst bearbeiten, derselbe macht sie aber ungleichmäßiger in der Zusammensetzung. Zur Steigerung der Härte giebt man zuweilen einen Antimongehalt.

Nach den Untersuchungen von Marggraff (Dumas, Angew. Chem. II. 56) haben Legirungen von Kupfer, Zinn und Zink in verschiedenen Verhältnissen nachstehende Eigenschaften:

Kupfer.	Zinn.	Zink.	
57,2	28,5	14,3	gelblich weiß, hart, mit ebenem Bruche, feilbar, nicht hämmerbar, nicht besonders fest und durch Reibung sich wenig erhitzend.
66,7	16,7	16,6	
71,4	14,3	14,3	gelblich, hart, spröde, körniger Bruch, feilbar.
75,6	12,1	12,1	gelblich, hart, etwas spröde, ebener Bruch, schwer zu feilen, aber brauchbar.
78,2	10,9	10,9	gelb, etwas hämmerbar, besser zu feilen.
80	10	10	gelb, noch sehr hart, aber hämmer- und feilbar, feinkörnig.
82	9	9	
83,4	8,3	8,3	sehr schön gelb, leichter hämmer- und feilbar, feinkörnig.
86,2	6,9	6,9	
87,8	6,1	6,1	schön goldfarbig, hämmerbar und leicht zu feilen, sehr feinkörniger Bruch.
89,29	5,35	5,36	

Zusammensetzung. Bereits unter Bronze (S. 1109) und auch S. 1084 sind einige hierher gehörige Legirungen mit geringem Zinkgehalt aufgeführt, welche durch nachstehende noch ergänzt werden mögen*):

	Kupfer.	Zinn.	Zink.	Blei.
a) Legirungen für Theile an Dampfmaschinen 2c.				
Lagermetall für die Gabel der Schieberbewegung an einer holländischen Locomotive	85,25	12,75	2,0	—
Lager der Locomotivachsen der französischen Nordbahn	82	10	8	—
Calvert's und Johnson's Lagermetalle für Locomotiven, sehr hart	87,05	7,88	5,07	—
Lager an Eisenbahnwagen	75	20	2	—
„ für Treibräder, weiß, feinkörnig, gut zu drehen und zu feilen	80	18	2	—
Dampfpfeifen mit sehr hellem Ton	80	18	2	—
„ „ dumpferem „	81	17	2	—
Lenkstangenlagerfutter, röthlich, dicht, sehr hart	82	16	2	—
Pumpencylinder, Ventilgehäuse, Hähne, blaßroth, gut zu feilen und zu poliren	88	10	2	—
Excentrikringe	84	14	2	—
Achsenlager, Zapfenlager, Excentrikringe, Lagerfutter 2c.	83,7	14,2	2,1	—
Schraubenmuttern zu groben Gewinden	86,2	11,4	2,4	—
Wagenradbüchsen	87,7	9,7	2,6	—
Maschinentheile, Lager, Lagerfutter	66,7	14,6	—	18,7
Lager, Lagerfutter, Excentrikringe 2c.	74,5	9,5	8,9	7,1
Stephenson's Lagermetall für Locomotiven	79	8	5	8
b) Legirungen für verschiedene Gegenstände.				
Legirung für Meß- und mathematische Instrumente, durch Temperaturdifferenzen wenig veränderlich	82,1	12,8	5,1	—
Legirung für feine Gewichte, Reißzeuge, Wagebalken 2c.	90	8	2	—
Similor, schön goldgelb	79,1	13,1	7,8	—
Gemeines Juweliergold	77,2	15,8	7,0	—
Genfer Compositionsfeilen (Dingler's Journ. 136, 458; 159, 211)	64,4	17,6	10	8,6
Vogel's Compositionsfeilen	57,1	28,6	7,1	7,1
	61,5	30,8	7,7	—
	61,5	30,8	—	7,7
	72,7	18,2	—	9,1

Dunlevi's und Jones' patentirte Legirung für Zapfenlager erfolgt durch Zusammenschmelzen von 4 Kupfer, 16 Zinn und wenig Antimon unter Zusatz einer Schmelze von 128 Zink und 96 Zinn zum Gemisch (Dingler's Journal 177, 326):

E. Legirungen von Kupfer, Zink, Nickel (Neusilber, Argentan, Pakfong, Weißkupfer, Maillechort)**).

Geschichtliches. Diese als Messing zu betrachtende Legirung mit 1/6 bis 1/3, gewöhn-

*) Erdmann's Journ. 34, 456; Dingler's Journ. 96, 333; 114, 196. 279; Bischoff l. c. S. 219; Karmarsch, Mechan. Technol. I. 59; Polyt. Centralbl. 1859, S. 709; Lafour in Dingler's Journ. 135, 269; Legirungen für die Achsenlager des Eisenbahnbetriebes in Preußen in Polyt. Centralbl. 1860, S. 33.

**) Fyfe über Tutenag in Karsten's Archiv, 1. R., 8,

lich $\frac{1}{4}$ Nickel, stammt aus China, von wo sie unter dem Namen Packfong oder Paktong (Weißkupfer) vor etwa 160 Jahren nach Europa kam. Engström wies 1776 dessen Zusammensetzung in einem chinesischen Gefäße nach (8 Kupfer, $8\frac{3}{4}$ Zink und 3 Nickel). Fyfe fand darin 4 Kupfer, $2\frac{1}{2}$ Zink, 3 Nickel und $\frac{1}{4}$ Eisen). Um 1770 bereitete man in Suhl eine ähnliche weiße Legirung (Suhler Weißkupfer) aus weißen Metallkörnern, welche durch Pochen und Waschen alter Schlacken der Suhler Hütten im Hennebergischen erhalten wurden und nach Brandes aus 88 Kupfer, 8,75 Nickel, 1,75 Eisen, Kiesel- und Thonerde, 0,75 Antimon und Schwefel bestehen. Uebrigens variirte der Nickelgehalt. Durch Zusatz von Zink und Zinn bereitete man eine zu Sporen und Gewehrgarnituren gebrauchte Legirung, welche nach Keferstein 40,4 Kupfer, 25,4 Zink, 31,6 Nickel und 2,6 Zinn enthielt. Nach Frick soll die Legirung, deren Nickelgehalt erst 1823 nachgewiesen wurde, 11 Kupfer, $7\frac{3}{4}$ Zink und 1 Nickel enthalten. Nachdem im Jahre 1823 der Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen die Aufgabe gestellt, eine dem 12-löthigen Silber ähnliche, zu Speisegeräthschaften brauchbare Legirung zu erfinden, stellten im Jahre 1824 gleichzeitig die Gebrüder Henniger in Berlin (Fabrik für Neusilber und Weißkupferwaaren) und Dr. Geitner in Schneeberg eine solche her. Letzterer nannte dieselbe Argentan und stellte sie anfangs aus Kobaltspeise (durchschnittlich 49 Nickel, 37 Arsen, 7 Schwefel nebst Eisen und anderen Metallen) dar, was zur Folge hatte, daß die Legirung nicht von constanter Zusammensetzung ausfiel. Später fabricirte man die Legirung nur aus Kupfer, Zink und metallischem Nickel und sie fand alsbald in Frankreich unter den Namen Maillechort, Argent d'Allemagne, Argent allemand, Argent neuf und in England unter dem Namen German silver Eingang. Fälschlich wird die Legirung auch Tutenag (Zink) genannt.

Eigenschaften. Diese hängen hauptsächlich von der Zusammensetzung des Argentans und der Reinheit der angewendeten Ingredienzien ab. Während ein Kobalt- und Silbergehalt nicht schadet, so sind andere Metalle entweder immer oder nur in gewissen Mengen schädlich. Arsen, zuweilen im Kupfer und Nickel vorkommend, macht schon in ganz geringen Mengen die Legirung spröde und kaum bearbeitbar, sowie auch schnell braungelb anlaufend. Der Arsengehalt des älteren Neusilbers ist seiner allgemeinen Einführung sehr lange hinderlich gewesen. Eisen macht die Legirung weißer und dichter, aber auch härter, spröder und viel schwieriger zu bearbeiten und wird zuweilen absichtlich zugefügt, indem man Stahl mit einem Theil Kupfer zusammenschmilzt und dieses dem eigentlichen Neusilber zusetzt. Fügt man das Eisen, namentlich in größeren Mengen zum Neusilber, so bildet sich eine auf dem Neusilber ölartig schwimmende Verbindung von Kupfer, Nickel, Eisen und Kohlenstoff. Die chinesische Legirung enthält bis 3 Proc. Eisen. Blei macht in geringen Mengen spröde, erhöht aber die Farbe und wird deshalb wohl für Gußwaaren in einigen Procenten beigefügt. Zinn macht sehr spröde und hart und bei Abwesenheit des Zinks stark glänzend und klangvoll, also zu Reflectoren und Glocken anwendbar, kommt aber selten im Neusilber vor.

Farbe und Glanz des Argentans nähern sich bei richtiger Zusammensetzung der des 12-löthigen Silbers, erstere sticht jedoch gewöhnlich etwas ins Gelbbräunliche. Enthält das Gemisch auf 4 Kupfer 3 Nickel, so zeigt es eine sehr schöne Farbe, läßt sich aber wegen zu großer Härte und Strengflüssigkeit kaum noch bearbeiten; beträgt der Nickelgehalt nur $\frac{1}{4}$ vom Kupfer, so erscheint die Legirung schon ziemlich gelb, wonach also der Nickelgehalt zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ von dem des Kupfers liegen muß. Selbst durch einen Silberzusatz, wie in schweizerischen Münzen (S. 1077), läßt sich in ersterem Falle die gelbe Farbe nicht beseitigen. Zur Unterscheidung von Argentan und 12-löthigem Silber, welche auf dem Probirstein einen nahezu gleichen Strich geben, betupft man diesen mit Salpetersäure. Der von Silber wird weniger rasch gelöst und die Lösung giebt mit Kochsalz eine Trübung von Chlorsilber, welche aber auch bei versilbertem Neusilber (China-, Alpacasilber), jedoch nur in sehr geringer Menge, dagegen in größerer Menge bei Silber und Nickel enthaltenden Münzen (S. 1077) entstehen kann. Neusilber fühlt sich fettig an, Silber nicht, und hat einen zwar schönen, aber etwas härteren und schärferen Klang als letzteres.

Glanz und Politurfähigkeit sind bedeutend.

In der Dehnbarkeit kommt das Neusilber dem Messing fast gleich, ist jedoch, wie dieses, in der Hitze spröde und darf nur kalt auf mechanischem Wege bearbeitet werden. Behuf Darstellung von Argentanblech*) müssen die gegossenen krystallinischen Platten von 0,20 bis 0,30 Meter Länge, 0,12 bis 0,20 Meter Breite und 0,008 bis 0,012 Meter Dicke anfangs nur allmälig durch Hämmern oder Walzen verdünnt, wiederholt dazwischen bis zur kirschbraunen Farbe erhitzt und völlig abgekühlt werden, weil sonst Kantenrisse entstehen. Ist das krystallinische Gefüge einmal zerstört, so läßt sich das Argentan wie Messing verarbeiten. Sehr dünnes Argentanblech von $\frac{1}{66}$ bis $\frac{1}{40}$ Millim. Dicke nennt man Rauschsilber. Argentandraht, wie Messingdraht verfertigt, hat vor dem Stahldraht (Klaviersaiten) den Vorzug, daß er nicht rostet, ist aber nicht recht in Aufnahme gekommen.

Die absolute Festigkeit ist größer als bei Messing; die zerreißende Kraft beträgt für 1 Qu.-Centim.

394; Gerstorf in Poggend. Ann. 8, 103; Jähkel in Dingler's Journ. 92, 338; Winterfeld über Nickel- und Neusilberfabrikation im Berlin. Handels-, Industrie- u. Gewerbebl. 4, 260. 274. 285; Auberlen, Anleitung zur Bereitung und technischen Benutzung von Argentan; Karmarsch, Mechan. Techn. 1866, I. 61. 173. 223; Bischoff l. c. S. 263.

*) Argentanwalzwerk in Hütte 1863, Nr. 4a—d; Maul- und Kreisscheere ebendas. Nr. 4d; Glühofen ebendas. Nr. 4c; Jähkel über Argentanblech in Dingler's Journ. 92, 338; Geitner über Argentansaiten in Polyt. Centralbl. 1851, S. 1213; Flamm- und Muffelofen zum Glühen von Argentanblech in Wiebe's Skizzenbuch, Heft 49.

bei hartgezogenem Draht 14395 bis 16414, bei ausgeglühtem 10196 bis 10449 Pfd.

Die Härte ist größer als bei Messing. Spec. Gewicht 7,18 bis 8,948, gewöhnlich 8,4 bis 8,7 und größer als das mittlere seiner Bestandtheile, und größer im gewalzten und gezogenen Zustande als im gegossenen. In letzterem ist der Bruch krystallinisch, in ersterem dichtkörnig oder feinzackig.

Beim Erhitzen wird dasselbe (noch in der Rothgluth) schmiedbar, in höherer Temperatur aber so spröde, daß sich dasselbe pulvern läßt und schmilzt in anfangender Weißgluth, wo dann bei Luftzutritt Zink verdampft und mit grünlichweißem Lichte verbrennt.

An der Luft läuft dasselbe weniger leicht an, als Silber, wird von Schwefelwasserstoff weniger leicht geschwärzt, erhält aber mit der Zeit gelbliches Ansehen, durch Putzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sand, Asche und Ziegelmehl zu entfernen. Saure Flüssigkeiten greifen dasselbe etwas stärker an als 12-löthiges Silber, dagegen weit weniger als Messing und Kupfer. Nach Schubarth wurde ein 5 Kupfer, 3 Zink und nicht ganz 2 Th. Nickel enthaltender Löffel durch Essig (ähnlich durch Olivenöl und Butter) nicht mehr angegriffen als 12-löthiges Silber, Messing aber 7 bis 8 Mal so stark, so daß, wie auch die Untersuchungen von Liebig, Wackenroder u. A. ergeben haben, dasselbe nicht mehr Gefahr für die Gesundheit beim Gebrauche zu Speisegeräthschaften hat als 12-löthiges Silber. Nach Schubarth soll auch ein Gehalt von 0,4 Proc. Arsen im Neusilber unschädlich sein. Unter concentrirtem Essig färbt sich dasselbe grünschwarz, unter Kochsalzlösung rothbraun, unter Salmiak- und Weinsäurelösung schwarz mit grünen Flecken, unter Oxalsäure schwarz und unter Wein dunkelbraun. Durch starke galvanische Versilberung (eine dünne erhält sich nicht schön) erhält besonders in Birmingham zu Tafelgeräthen etc. verarbeitetes Neusilber (China-, Alpaca-, Perusilber, elektroplattirte Waaren, Electro-Plate) größere Steifheit als silberplattirtes Kupfer und erscheint, wie dieses, beim Abnutzen nicht roth, wird auch von kochendem Essig durchaus nicht angegriffen, wie dies bei Neusilber und 12-löthigem Silber der Fall ist, und ist $^2/_3$ billiger als z. B. 13-löthiges Silber. Zu chemischen Zwecken daraus gefertigte Gefäße können erhitzt werden, aber nicht bis zum Glühen des Metalls, weil sonst das Silber abblättert (Polyt. Centralbl. 1847, S. 58. 462). Unter dem Namen Alfénide kommt von Berlin aus ein nickelarmes ordinaires galvanisch versilbertes Argentan in den Handel, von Paris aus ein solches unversilbert in 2 Sorten, ein rein weißes mit 25, ein gelbliches mit 12 Proc. Nickel. In einer käuflichen Probe davon fanden sich nach Bolley 59,1 Kupfer, 30,2 Zink, 9,7 Nickel und 1 Eisen. Sonstige Mischungen der Art führen die neueren eigenthümlichen Namen Argyroide von Moreau in Paris, Argyrophan von Wolf in Dresden, Argyrolith von Barse in Paris (Polyt. Centralbl. 1856, S. 830), Semilargent etc. Auch das Christoflemetall gehört hierher.

Zusammensetzung. Legirungen von Kupfer und Nickel allein werden seltener angewendet, weil sie theurer, strengflüssiger, härter, schwieriger zu bearbeiten und leichter anlaufen, ohne schöner zu sein als solche mit einem gleichzeitigen Zinkgehalt. Bei 15 Proc. Nickel sind solche zinkfreien Compositionen noch röthlich, bei 25 Proc. silberweiß und sehr haltbar. Eine von Frick aus 10 Kupfer und 4 Nickel = 71,43 Kupfer und 28,25 Nickel dargestellte Legirung war auf dem Probirstein kaum von Silber zu unterscheiden. Man hat solche Legirungen in neuerer Zeit wohl zu Münzen (Nickelmünzen) angewendet, seit 1857 in Nordamerika (Dingler's Journ. 152, 318) zu den 1-Centstücken mit 12 Proc. Nickel (röthlich, sehr leicht und hart), seit 1861 in Belgien zu 5-, 10- und 20-Centimstücken mit 25 Proc. Nickel, mehr silberartig und unveränderlicher als die amerikanischen Münzen. Wie bereits unter Medaillenbronze (S. 1137) bemerkt, enthalten die neuesten Kupferscheidemünzen der Schweiz, Frankreichs, Schwedens, Dänemarks, Englands und Belgiens einen kleinen Zusatz von Zinn und Zink, diejenigen Italiens nur Zinn, dagegen bestehen die schweizerischen Silberscheidemünzen seit 1850 aus Argentan mit Silber (S. 1077).

Die durchschnittliche Zusammensetzung des Argentans kann zu 55 Kupfer, 25 Zink und 20 Nickel, oder nach R. Wagner zwischen 50 bis 66 Kupfer, 19 bis 31 Zink und 13 bis 18 Nickel angenommen werden, variirt jedoch nach dem Zwecke der Verwendung. Nach Aubelen geben 3 Kupfer, 1 Zink und 1 Nickel die silberähnlichste Farbe, nach Anderen 55 Kupfer, 30 Zink und 18 Nickel, ferner 5 Kupfer, 4 Nickel und 1 von den Metallen Zink, Zinn, Blei, Eisen, Antimon. Wegen geringeren Anlaufens zu Eßgeschirren besonders geeignet, aber härter und weniger weiß, mehr bläulich sind Legirungen von 50 Kupfer, 25 Zink und 25 Nickel. Zum Walzen eignet sich besonders 60 Kupfer, 20 Nickel, 20 Zink und zu Gußwaaren, die leichtflüssiger, aber spröde sind, 54 Kupfer, 25 Zink, 18 Nickel, 3 Blei oder 33 Kupfer, 44 Zink, 11 Nickel und 1 Blei oder 30 Kupfer, 40 Zink, 10 Nickel und 1 Blei.

Nach Jähkel soll Kupfer und Zink im Argentan, wie im guten Messing, im Verhältniß von 8 : 3 (wegen Verdampfung von Zink wohl wie 8 : 3 $^1/_2$) stehen und die Weiße durch einen passenden Nickelzusatz hervorgebracht werden, welcher nach Obigem (S. 1147) zwischen $^1/_4$ und $^3/_4$ des Kupfergehalts beträgt. In Sheffield sind nach Jähkel und in Berlin nach Schubarth folgende Compositionen üblich:

	Kupfer.	Zink.	Nickel.	
Berlin	52	26	22	Prima.
	59	30	11	Secunda.
	63	31	6	Tertia.
Sheffield	8 (59,3)	3½ (25,9)	3 (14,8)	ordinair, ziemlich gelb, zu gewöhnlichen Artikeln und Draht.
	8 (55,2)	3½ (24,1)	2 (20,7)	dem 12=löthigen Silber gleichend.
	8 (51,6)	3½ (22,6)	4 (25,8)	Electrum, bestes Argentan von der bläulichen Farbe des hochpolirten Silbers und weniger als dieses anlaufend. Der feinsten chinesischen Sorte entsprechend.
	8 (45,7)	3½ (20)	6 (34,3)	die nickelreichste, strengflüssigste Composition, äußerlich schön, aber schwierig und noch kalt zu bearbeiten.
	8 (45,7)	6½ (37,2)	3 (17,1)	Tutenag, einer ordinairen, früher aus China bezogenen Sorte entsprechend, zu Gußwaaren, leicht schmelzbar, hart, schwer zu walzen.

Fricke hat folgende Compositionen ausprobirt:

Kupfer.	Zink.	Nickel.	
10 (55,5)	7 (39)	1 (5,5)	gelblich weiß, wenig dehnbar.
10 (62,5)	5 (31,2)	1 (6,5)	noch blaßgelb, aber ductil.
8 (50)	5 (18,8)	3 (31,2)	dem Silber gleich, sehr dehnbar, zähe und hart, durch Ablöschen weich, spec. Gew. 8,556.
53,4	29,1	17,5	wie das vorige, härter als Silber, dem 12=löthigen Silber an Farbe und Klang gleich.

Diese Mischungen geben unter der Voraussetzung das betreffende Product, daß die Ingredienzien rein sind, und muß man sich davon durch eine Analyse derselben überzeugen.

Um gewisse Eigenschaften des Argentans hervorzubringen, setzt man wohl noch andere Metalle in geringen Mengen zu, z. B. Eisen (S. 1147) und Mangan zur Erhöhung der Weiße, Blei zur Erhöhung der Leichtschmelzigkeit, Zinn zur Erhöhung der Politurfähigkeit und des Klanges u. dgl. m., wie sich aus nachstehender Uebersicht ergiebt:

Analysen von Argentan.

	Kupfer.	Zink.	Nickel.	Blei.	Eisen.	Zinn.	Silber.	Kobalt.
1) Kupfer, Zink und Nickel.								
Französisches Neusilber nach d'Arcet	50	31,3	18,7	—	—	—	—	—
	50	30	20	—	—	—	—	—
„ „ „ Chaval (3½ Cu, 1½ Zn, 1 Ni)	58,3	25	16,7	—	—	—	—	—
Birminghamer „ „ Louget (Dingler's Journ. 103, 234) zu Tischgeräthen	63,34	17,01	19,13	—	—	—	—	—
	62,40	22,15	15,05	—	—	—	—	—
	62,63	26,05	10,85	—	—	—	—	—
Wiener „ „ Gersdorff und zwar:								
2 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel, zu Löffeln und Gabeln, nicht sehr weiß, aber hart und nicht anlaufend	50	25	25	—	—	—	—	—
5 Kupfer, 2 Zink, 2 Nickel, zu Messern und Gabeln, dem 12=löthigen Silber gleich	55,6	22,2	22,2	—	—	—	—	—
3 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel, dem 12=löthigen Silber ähnlich, gut zu walzen und zu bearbeiten	60	20	20	—	—	—	—	—
Löffel nach Schubarth	50,00	31,25	18,75	—	—	—	—	—
Englisches Pakfong nach Engström (Polyt. Centralbl. 1847, S. 462)	40,6	43,7	15,6	—	—	—	—	—
Deutsches Neusilber nach Bolley	54	28	18	—	—	—	—	—
„ „ „ Frick	55,5	29,1	17,5	—	—	—	—	—
Alfenide nach Bolley	59	30	10	—	—	—	—	—
Argentansorten nach Karmarsch's Angabe	66,73	19,97	13,30	—	—	—	—	—
	54	29	17	—	—	—	—	—
	50,00	31,25	18,75	—	—	—	—	—
Chinesisches Neusilber nach Keferstein, sehr geschmeidig und weicher als deutsches	26,3	36,8	36,8	—	—	—	—	—
„ „ „ Fyfe, weniger gut	43,8	40,6	15,6	—	—	—	—	—
„ Tutenag, zum Gießen, sehr schmelzbar, schön weiß, aber hart und schwer zu walzen	45,7	36,9	17,4	—	—	—	—	—
Markus' Legirung zu Thermosäulen als positiv elektrischer Erreger	10	6	6	—	—	—	—	—
(Als elketronegativer Erreger dient eine Legirung von 12 Antimon, 5 Zink, 1 Wismuth.)								

	Kupfer.	Zink.	Nickel.	Blei.	Eisen.	Zinn.	Silber.	Kobalt.
2) Kupfer, Zink, Nickel, Blei.								
Zu Gußwaaren 2 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel, 0,12 Blei	48,5	24,3	24,3	2,9	—	—	—	—
„ 5 „ 2 „ 2 „ 0,18 „	54,5	21,8	21,8	1,9	—	—	—	—
„ 60 „ 20 „ 20 „ 3 „	58,3	19,4	19,4	2,9	—	—	—	—
Dem Silber sehr ähnlich	57,8	27,1	14,3	0,8	—	—	—	—
Zu löthende Waare nach v. Gersdorff	57	20	20	3	—	—	—	—
3) Kupfer, Zink, Nickel, Eisen.								
Englisches Neusilber zu Blanchets, sehr elastisch, nach Elsner (Dingler's Journ. 103, 154)	57,4	25,0	13,0	—	3,0	—	—	—
Pariser Maillechort nach Henry	65,4	13,4	16,8	—	3,4	—	—	—
	66,6	13,6	9,3	Sp. As	Spr.	—	—	—
Alfenide nach Rochet, zu Tischgeräthen (Polyt. Centralbl. 1851, S. 1021. 1074)	59,1	30,2	9,7	—	1,0	—	—	—
Chinesisches Pakfong, beste Sorte, spec. Gew. 8,432 nach Fyfe	40,4	25,4	31,6	—	2,6	—	—	—
Composition von v. Gersdorff, 20 Kupfer, 10 Zink, 10 Nickel, 1 Eisen, weiß, aber hart und ziemlich spröde	48,8	24,4	24,4	—	2,4	—	—	—
Zu löthende Waare nach Dumas, weiß, spröde, hart	53	23	22	—	2	—	—	—
Compositionen nach Karmarsch	63,34	17,01	19,13	—	0,52	—	—	—
	62,63	26,05	10,85	—	0,47	—	—	—
	62,4	22,1	15,0	—	0,5	—	—	—
	57	55	15	—	3	—	—	—
4) Kupfer, Zinn, Nickel ohne und mit Zink.								
Für Gußwaaren sehr tauglich, 30 Kupfer, 17 Zinn, 10 Nickel	52,5	—	17,7	—	—	28,8	—	—
Zu Glocken und Zapfenlagern, nach Elsner (Mitthl. f. 1861 und 1862, S. 86), stahlartig, mit Stich ins Röthliche, sehr politurfähig, sehr hart, wenig dehnbar und von schönem Klang, spec. Gew. 8,948, von Schwefelwasserstoff nicht angreifbar	50	—	25	—	—	25	—	—
Zu Spiegeln und Reflectoren, 32 Kupfer, 15½ Zinn, 2 Nickel (Polyt. Notizbl. 1854, S. 86)	64,6	—	4,1	—	—	31,3	—	—
Suhler Weißkupfer nach Keferstein	40,4	25,4	31,6	—	—	2,6	—	—
5) Sonstige Legirungen.								
Neusilber aus Sheffield, 60 Kupfer, 20 Nickel, 20 Zink, 2 Eisen, 3 Blei, sehr weiß und spröde	57,1	19,0	19,0	1,9	3	—	—	—
Englisches Neusilber, etwas gelber als deutsches, nach Smith	60	17,8	18,8	—	—	—	—	3,4
Amerikanisches Neusilber von Haggemacker, 96 Kupfer, 36 Zink, 24 Nickel, 1 Kobalt, 1 Eisen, 2 Zinn, 2 Silber, 2 Mangan	58	21,7	14,5	Mn 2,4	0,6	1,2	1,2	0,6
Parker's Chromlegirung	60	20	10	Cr 10	—	—	—	—
Touca's Neusilber (Dingler's Journ. 143, 157), 4 Nickel, 5 Kupfer, 1 Zinn, 1 Blei, 1 Zink, 1 Eisen, 1 Antimon, sehr hart, hämmerbar, walzbar, silberweiß, sehr politurfähig, für Pferdegeschirre zinkreicher	35,7	7,1	28,6	7,1	7,2	7,2	Sb 7,1	—
Chinasilber nach Meurer (Polyt. Centralbl. 1847, S. 58. 462)	65,24	19,52	13,0	—	Spr.	As 2,00	—	—
Gersdorff's Pakfong aus 3 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel, von Holger 1827 analysirt (Erdmann's Journ. 83, 123)	61,32	16,66	20,57	—	0,62	As 0,26	—	0,50
Chinesisches Weißkupfer nach Levol	79,40	—	16,02	—	4,58	—	—	—

Darstellung des Argentans. Da, wie bereits bemerkt, die Eigenschaften des Argentans außer von der procentischen Zusammensetzung von der Reinheit der Ingredienzien abhängen, so wählt man am besten russisches Kupfer (deutsches ist häufig blei-, eisen- oder antimonhaltig, englisches arsenhaltig) und schlesisches Zink, welches dem belgischen und westphälischen vorgezogen wird. Von der Anwendbarkeit des Nickels überzeugt man sich entweder durch eine Analyse oder durch eine Probe in der Weise, daß man 8 Th. russisches Kupfer, 3½ schlesisches Zink und 4 Th. von dem zu untersuchenden Nickel zusammenschmilzt, die Legirung in eine gußeiserne Form von 3 bis 4 Zoll Länge, 2 Zoll Breite und ⅛ Zoll Höhe gießt und die erkaltete Platte mittelst Hammerschlägen zwischen einem Schraubstock biegt. Läßt sie sich nach beiden entgegengesetzten Richtungen biegen und erscheint die Textur gleichartig, so ist das Nickel gut. Bricht sie dagegen bei dieser Procedur, so merkt man sich ungefähr den Brechungswinkel und bringt die Masse durch Umschmelzen wieder in die obige Form. Bricht sie hierauf nur dann, wenn sie fast zu demselben Winkel wieder umgebogen ist, so dient der Grad des Beugungswinkels zur Beurtheilung der Güte des Nickels. Dasselbe ist schlecht, wenn es schon bricht, bevor es zu einem rechten Winkel umgebogen worden.

a) **Englisches Verfahren.** Man schmilzt ein

Gemenge von $7\frac{1}{2}$ Pfd. kleinen Kupferstücken und $\frac{1}{2}$ Pfd. Zink nebst allem Nickel (2 bis 3 Pfd.) in haselnußgroßen Stücken (in Würfelform oder als Schwamm) unter einer Decke von Steinkohlenpulver in einem bedeckten Thontiegel in einem scharf ziehenden Windofen oder Gebläseofen ein und rührt bei eintretendem Fluß mit einem eisernen Stabe, welcher aber nicht weißglühend werden darf, so lange um, bis Alles völlig geschmolzen ist, worauf man $1\frac{1}{2}$ Pfd. einer vorher zusammengeschmolzenen Legirung von 1 Pfd. Zink und $\frac{1}{2}$ Pfd. Kupfer hinzufügt, unter Verstärkung der Hitze umrührt und nach gehöriger Vereinigung zuletzt noch 2 Pfd. heißes Zink in kleinen Stücken allmälig in den Tiegel einträgt. Dabei ist das Metall fortwährend mit Steinkohlenpulver bedeckt.

Nach einem anderen Verfahren schmilzt man das Zink mit der Hälfte des Kupfers zusammen und gießt zu dünnen Platten aus, welche noch heiß in kleine Stücke zerschlagen werden. Den Rest des granulirten Kupfers schmilzt man mit dem schwammförmigen Nickel in einem anderen Tiegel unter einer Decke von Steinkohlenpulver und etwas Talg ein, rührt nach eingetretenem Fluß mit einem Eisenstab, der nicht weißglühend werden darf, stark um und überzeugt sich durch eine genommene Probe der Kohlendecke, ob kein Nickelschwamm oder Körner mechanisch beigemengt geblieben, was durch fleißiges Rühren und starke Hitze vermieden wird. Dann trägt man unter Umrühren die erste Mischung bei einer Decke von Kohlenpulver nach und nach ein. Ersteres Verfahren soll weniger Arbeit und Brennmaterial erfordern, auch weniger Abbrand geben, nämlich auf obige $14\frac{1}{2}$ Pfd. Masse etwa $\frac{1}{2}$ Pfd. (= 3,45 Proc. von der ganzen Legirung und 14,33 Proc. vom zugesetzten Zink). Statt mit metallischem Nickel zu operiren, thut man auch wohl Nickeloxyd mit $\frac{1}{10}$ Kohlenstaub, $\frac{1}{10}$ Sand und $\frac{4}{10}$ Potasche in den Tiegel, setzt das Kupfer zu, dann nach eingetretenem Flusse das stark angewärmte Zinn in kleinen Stücken. Bei sämmtlichen Methoden bleiben leicht oxydische Theile in der geschmolzenen Masse, welche dann einen schiefrigen oder porösen Guß geben, besonders bei der Darstellung von Argentanblech sehr nachtheilig. Um nun zu sehen, wann das Schmelzgut seinen oxydischen Antheil abgegeben hat, gießt man zwei Tafeln von 2 Zoll Länge, 1 Zoll Breite und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke, indem man mittelst eines glühenden Tiegels vom Boden herauf eine Schöpfprobe holt und diese schnell einmal in eine angewärmte und über der Lampe mit Ruß eingeräucherte Gußeisenform, das andere Mal in eine steinerne Form (von Feuerstein, Porphyr) gießt, nachdem dieselbe bei Rothglühhitze völlig getrocknet, mit einer dünnflüssigen Mischung von Terpentinöl und Lampenschwarz bestrichen und bei gelinder Wärme von ersterem befreit ist.

Zeigt die Bruchfläche in beiden Formen Blasenräume, so enthält die Legirung noch viel Oxyd, ist stark verbrannt, bei geringem Gehalt an letzterem zeigt sie sich nur aus der Steinform blasenfrei. In diesem Falle bringt man zur Beschleunigung der Reduction ein am unteren Ende offenes, mit einer Mischung von 1 Th. Pech und 8 Th. Ruß versehenes irdenes Rohr von 10 Zoll Länge und $\frac{3}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Weite durch ein Loch im Deckel des Tiegels auf dessen Boden, so lange als die aus der Pechmischung gebildeten reducirenden Gase in der Masse aufsteigen. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, setzt unter Umrühren Steinkohlenpulver hinzu und bringt die Masse wieder in Fluß. Zeigt eine abermalige Probe die gewünschten Kennzeichen der Reinheit nicht, so wiederholt man den Reductionsproceß mit Pech und Ruß so oft, bis dieselbe erreicht ist, d. h. die Proben aus beiden Formen einen vollkommen dichten Bruch zeigen. Ist das Metall aus der eisernen Form blasenfrei, aus der steinernen blasenhaltig, so ist der Reductionsproceß zu weit fortgesetzt und es soll Kohlenstoff aufgenommen sein, welcher sich nur durch ein anhaltendes Schmelzen bei hoher Temperatur und durch Wegnahme der Steinkohlendecke wieder abscheiden läßt.

Das Gießen muß, nach vorher abgezogener Schlacke und Steinkohlenasche, bei einer so hohen Temperatur geschehen, als es die Legirung nur immer vertragen kann, ohne in wallende Bewegung zu gerathen. Ein dünner Strahl muß möglichst langsam, aber ohne Unterbrechung in die mit Lampenschwarz überzogene und so stark angewärmte Gußeisenform, daß man sie mit den Händen nicht mehr halten kann, einfließen und zwar am besten zur Erzielung dichter Güsse von unten aufsteigend. Man bringt am besten unten an der einen Seite eine Eingußöffnung an, in welche ein steinerner Trichter paßt, welcher aus zwei parallelepipedischen, genau abgeschliffenen Stücken besteht. Diese, auf der Schliffseite mit einer dreikantigen Rinne versehen und beim Zusammenlegen einen Gußcanal von 1 Quadratzoll bildend, werden mit Terpentinöl und Lampenschwarz angestrichen und abgewärmt. Auch muß für das Entweichen der beim Gießen entwickelten Gase und Dämpfe gesorgt werden.

Durch einige Hammerschläge möglichst nahe an der Gußplatte nimmt man nach dem Erkalten den Einguß weg, sägt oder feilt den unreinen Rand ab und haut etwaige Vertiefungen mit einem halbrunden Meißel aus, damit sie beim Walzen keine Schiefer bilden. Zweckmäßig gießt man die Legirung in Stangenform, reinigt die Stangen sorgfältig und schmilzt sie nochmals zu Platten. Güsse in Sandformen werden wegen des langsameren Erkaltens krystallinisch und ungleich dicht.

b) Deutsches Verfahren. Man thut die zu Haselnußgröße zerkleinten Materialien so in einen 10 bis 15 Pfd. fassenden hessischen oder Passauer Tiegel, daß zu unterst Kupfer, dann etwas Nickel und Zink, dann Kupfer, wieder Nickel und Zink, zu oberst Kupfer und darauf eine Kohlenstaubdecke kommt. Nach dem völligen Einschmelzen unter öfterem Umrühren mit einem Eisenstabe fügt man, indem man anfangs nur $\frac{1}{3}$ des Nickels und Zinks mit dem Kupfer einsetzt, den Rest dieser beiden Metalle in mehreren Portionen nach und setzt kurz vor dem Ausgießen noch ein Stückchen Zink zur Erhöhung der Dünnflüssigkeit zu. Mit der Dauer des Schmelzens nimmt die Ductilität der Legirung zu. Man gießt in vorhinniger Weise aus einem Tiegel zwischen Eisenplatten von 12 bis 13 Zoll Länge, 8 bis $9\frac{1}{2}$ Zoll Breite und $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke bei 3 bis 4 Linien Zwischenraum eine Platte, die nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde aus der Form genommen wird. Zeigt sich unmittelbar

nach dem Gießen in Folge der Ausdehnung und dann der Wiederzusammenziehung ein trichterförmiges Loch, so pflegt die Platte zusammenhängend und rein zu sein. Das Gießen zweier Platten aus einem größeren Tiegel empfiehlt sich nicht, indem die Masse nicht Hitzigkeit genug behält.

Anwendung. Man verwendet das Argentan für sich oder versilbert (S. 1149), auch wohl vergoldet zu Gußsachen, als Blech (S. 1148), seltener als Draht. Durch Zersetzung eines Gemisches von Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid mittelst Zinks läßt sich dasselbe blau färben (Dingler's Journ. 3, 76).

Als Argentanloth wendet man ein Gemisch von 5 Th. Argentan und 4 Th. Zink (etwa 35 Kupfer, 56,5 Zink und 8,5 Nickel) an, gießt die Legirung in dünne Platten aus und pulvert dieselben in heißem Zustande, was nicht zu leicht gehen darf. Ist dieses der Fall bei großer Sprödigkeit und starkem Glanze derselben, so ist zu viel Zink vorhanden, welches durch anhaltendes Schmelzen oder Zusatz von Argentan auf den richtigen Gehalt gebracht werden muß. Ein Zinkzusatz ist erforderlich, wenn die Masse sich wegen zu großer Zähigkeit nicht pulvern läßt.

F. Legirungen von Zinn, Zink oder Antimon (seltener Blei, Eisen und Wismuth) mit untergeordneten Mengen von Kupfer. Die hierher gehörigen Legirungen (hauptsächlichste Lagermetalle, Britanniametall und Letternmetall) enthalten meist bis gegen 5 Proc., ausnahmsweise bis 10 Proc. und mehr Kupfer.

1) Lagermetalle, Weißguß*). Diese Legirungen enthalten zumeist vorwaltend Zinn, weniger Antimon und untergeordnet Kupfer oder in demselben Verhältniß Zink (mit oder meist ohne Antimon), Zinn und Kupfer. Sehr selten kommen eisen- und bleireiche Legirungen zur Verwendung; ein geringer Bleizusatz soll bei den ersteren Legirungen die Festigkeit verringern.

Solche weißen Lagermetalle haben in vielen Fällen Vorzüge vor den kupferreicheren (74 bis 86 Proc.) aus Kupfer und Zinn (S. 1137) oder Kupfer, Zink und Zinn (S. 1143), sie sind billiger, lassen sich leicht durch Eingießen in die Achsenlagerkasten ergänzen, nutzen die Achsenschenkel nicht merklich ab und haben bei passender Zusammensetzung auch eine große Dauer. Dagegen wendet man die Rothgußlager immer noch da an, wo es auf größere Festigkeit und Härte behuf Widerstandleistung gegen starken Druck ankommt, z. B. bei Locomotiven. Der wenn auch untergeordnete Kupfergehalt in den weißen Lagermetallen ist doch sehr wirksam auf Festigkeit und Härte und wird für schwere Belastungen etwas erhöht.

Man hat nun durch Versuche ermittelt, welche Compositionen den gestellten Anforderungen (möglichst geringer Reibungswiderstand und davon abhängendes möglichst geringes Erwärmen bei hinreichender Festigkeit) am besten entsprechen, und sollen einige davon im Nachstehenden mitgetheilt werden:

Lagermetalle.

	Zinn.	Antimon.	Zink.	Eisen.	Blei.	Kupfer.
Baierische Eisenbahnen, dauerhafte und kaltgehende Legirung (Zeitschr. d. niederösterr. Gew.-Ver. 1849, S. 306)	90	8	—	—	—	2
Hannoversche Eisenbahnen, selbst unter dem schwersten Druck bewährt (Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1853, 149; 1854, 201)	86,81	7,62	—	—	—	5,57
Preußische Eisenbahnen, für geringere Belastung sehr empfohlen (Polyt. Centralbl. 1860, S. 33)	85	10	—	—	—	5
Preußische Eisenbahnen, für geringere Belastung	82	11	—	—	—	7
" " " " "	80	12	—	—	—	8
" " " " "	76	17	—	—	—	7
" " " " "	74	15	—	—	—	11
" " für geringere und größere Belastung	91	6	—	—	—	3
" " " " " " "	83	11	—	—	—	6
" " " " " " "	82	12	—	—	—	6
Englische Lagermetalle	76,7	15,5	—	—	—	7,8
" "	72	26	—	—	—	2
Seyer's Legirung für Kolbenringe	66,33	7,12	—	0,29	22,86	3,34
Englisches Lagermetall, sehr gut, ½ Messing	13,5	—	80	—	—	5,5
" " besonders für sich rasch drehende schwere Wellen (Dingler's Journ. 162, 394)	17,47	—	76,14	—	—	5,69
Antifrictionsmetall von Fenton, ausgezeichnet (Dingler's Journ. 161, 73)	—	14,5	80	—	—	5,5
" " Schmidt	14	80	—	1 Ni	—	5
Pierrot's Metall	7,57	3,79	83,33	—	3,03	2,27
Walzen für Kattundruckereien (Dingler's Journ. 132, 319)	15,8	—	78,3	—	—	5,6
Metall für Pumpenhähne, welche keinen Grünspan ansetzen	21	—	72	—	—	7
Maschinenlager der Magdeburg-Wittenberger Eisenbahn	—	12	—	—	80	8
Knieß' Lagermetall (Deutsche Gewerbezeitung 1861, S. 33)	15	—	40	—	42	3
Wagner's Lagermetall für Dampfmaschinen (Kreuzkopflager ꝛc.) (Polyt. Centralbl. 1866, S. 1381)	18	3	24	0,5	14,5	0,5
" " billigere Composition für Mahlgänge	—	1	—	—	8	1

*) C. Bischoff l. c. S. 301.

	Zinn.	Antimon.	Zink.	Eisen.	Blei.	Kupfer.
Wagner's Lagermetall für Naßmühlen, 1 Messing	—	1	5	—	5	—
„ „ „ „ 2 „	—	1	10	—	2	—
„ „ für sehr zarte und weiche Lager	3	1	5	—	3	1
„ „ „ „ „ „ „ „ 2 Messing	—	—	5	—	5	—
Hartshone's Lagerschalenmetall, billig und sehr brauchbar (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1621)	1,38	1,38	—	88,89	—	8,35
Französisches Lagermetall, statt Bronze, sehr hart	5	—	—	70	—	25

2) **Britanniametall.** — Zusammensetzung. Man begreift hierunter hauptsächlich Legirungen mit Zinn (65 bis 97 Proc.) als Hauptbestandtheil, welches man durch Zusatz von Antimon (1 bis 24 Proc.), Zink oder Kupfer (1 bis 5 Proc.) (seltener Wismuth) oder mehreren dieser Metalle steifer, härter, klingender und politurfähiger macht. Hauptsächlich zu silberähnlichen Tisch- und Speisegeräthschaften verarbeitet, muß der Antimongehalt wegen seiner Schädlichkeit für die Gesundheit unter einer gewissen Grenze bleiben, desgleichen der Kupfergehalt, weil sonst die Legirung zu strengflüssig wird und deren Farbe ins Gelbe zieht. Obgleich ein Bleizusatz zu einem besseren Ausfüllen der Formen beiträgt, so vermeidet man denselben meist, weil er die Legirung weicher und zum Anlaufen geneigt macht. Manche schon früher aufgeführte Legirungen gehören hierher, z. B. Métal d'Alger (S. 1133), Bidery (S. 1143) ꝛc. Wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, können die hierher gehörigen Legirungen sehr verschieden zusammengesetzt sein:

	Zinn.	Antimon.	Kupfer.	Zink.	Wismuth.
Britanniametall von Birmingham nach Faist (Dingler's Journ. 127, 398), Blech	90,62	7,81	1,46	Spr. =	Fe
„ „ „ „ „	91,53	6,98	1,42	„	„
„ „ „ „ Heeren (ebendas.), Blech.	90,57	9,40	0,03	Spr. Pb	u. Fe
„ gegossene Löffel, nach Baumgärtl (Polyt. Centralbl. 1850, S. 1511)	81,90	16,25	1,84	—	—
„ von Lüdenscheidt	72	24	4	—	—
„ nach Karmarsch, 100 Sn, 7 Sb, 2 Cu, 2 Messing	90,1	6,3	3,1	0,5	—
„ Blech, nach Köller (Dingler's Journ. 114, 236)	85,72	10,39	0,98	2,91	—
„ nach Karmarsch, durch Zusammenschmelzen von 1 Messing, 2 Antimon, 1 Wismuth, und 1 Zinn, dann Zusatz von 16 Zinn	85,0	5,0	3,6	1,4	5,0
„ nach Wagner, sehr spröde und silberähnlich	85,64	9,66	0,81	3,06	As 0,83
„ von Okerscher Messinghütte	43,75	5,25	0,5	1,5	—
Bechmann's blaue Bronze (Polyt. Notizbl. 1861, S. 123)	96,93	2,91	0,16	—	—
Ashberry's Patentmetall (Polyt. Centralbl. 1850, S. 1511)	77,812	19,375	2,781	—	—
Spiauter, bester	100	17	—	—	—
„ harter, 48 Sn, 4 Sb, 1 Cu	90,6	7,5	1,9	—	—
„ gemeiner, 7 Sn, 1 Pb, 3/8 Cu, 1/8 Zn	82,3	—	4,4	1,5	Pb 11,8
Pewter, zu Kaffeemaschinen, 56 Sn, 8 Pb, 4 Cu, 1 Zn	81,2	—	5,7	1,6	Pb 11,5
„ Blech nach Bolley, 100 Sn, 8 Sb, 2 Bi und 2 Cu	89,3	7,6	1,8	—	1,8
„ „ „ „ „ „ „ „ 8 Cu	84,7	1,7	6,8	—	6,8
„ häufige Zusammensetzung, 50 Sn, 4 Pb, 4 Sb, 1 Cu, 1 Bi	83,3	6,6	1,6	Pb 6,6	1,6
Tutania, deutsches, 24 Sn, 2 Sb, 1/2 Messing	91,4	—	0,7	0,3	7,6
„ englisches, Blech, 10 Sn, 2 Sb, 1/2 Messing	80,0	16,0	2,7	1,3	—
„ nach Engström (Königinmetall), 100 Sn, 8 Sb, 1 Bi, 4 Cu	88,5	7,1	3,5	0,9	—
„ nach Tenner, 1 Cu, 1 Bi, 2 Sb. Zu theuer	—	50	25	—	25
Weißmetall, 10 Sn, 3 Zn, 2 Messing	67,7	—	9,0	24,3	—
„ 5/8 Sn, 2 Sb, 1/2 Messing, sehr spröde, zu Gußwaaren, Knöpfen	20	64	10	6	—
„ hämmerbar, 3 Cu, 48 Sn, 50 Zn, 1 Fe	48	—	3	48	Fe 1
Minofor	67,53	17,00	3,26	8,94	—
Ostindisches Bidery nach Hamilton, 123,6 Zn, 4,6 Cu, 4,14 Pb	—	Pb 3,1	3,5	93,4	—
„ „ „ Heine	1,4	Pb 2,9	11,4	84,3	—

Das ostindische Bidery, von der Stadt Bider so genannt, wird oberflächlich durch Kupfervitriol geschwärzt, die Oberfläche mit eingravirten Zeichnungen versehen, in die Vertiefungen Gold und Silber eingelegt, polirt und durch Eintauchen in eine Lösung von Salpeter, Kochsalz, Salmiak und Kupfervitriol nochmals geschwärzt, wo dann die goldenen und silbernen Zeichnungen auf dem schwarzen Grunde schön hervortreten.

Tournay's silberähnliche Legirung zu Tafel-

services besteht aus 91 Zinn und 9 Kupfer (Jacobson, Chem.-Techn. Repertorium 1863, S. 58). Moussier's Métal anglais (Polyt. Centralbl. 1850, S. 959) hat eine wunderliche Zusammensetzung.

Eigenschaften. Das Britanniametall hat eine bläuliche bis weißliche Farbe, hellen und schönen Klang (deshalb zu Tischglocken verwendbar), von dichtkörnigem oder feinzackigem Bruche, härter als Zinn, von der ungefähren Festigkeit desselben, schön polirbar und nach Karmarsch (Verhandl. d. niederösterr. Gew.-Ver. 1853, S. 3) in gegossenem Zustande von größerem specifischen Gewichte (7,361) als im gewalzten (7,339). Die Legirung läßt sich, wobei aber leicht Kantenrisse entstehen, zu dünnem geschmeidigen Blech auswalzen, auch zu Draht ziehen und in Stampfen prägen; dagegen sind die zink- und eisenreicheren Legirungen spröde und nur zu Gußwaaren zu gebrauchen. Beim Feilen wird der Hieb nicht mehr verstopft, als von Messing. Das Metall läuft an der Luft schwierig an und wird von organischen Säuren nicht mehr angegriffen, wenn der Antimon- und Zinkgehalt nicht zu hoch.

Anwendung. Man verwendet das Britanniametall theils zu Gußwaaren, theils als Blech, letzteres namentlich durch Drücken über Holzfutter auf der Drehbank und unter Fallwerken zwischen Stampfe und Oberstampfe weiter verarbeitet, mit dem Polirstahl oder Putzpulver, erst auf lederüberzogenen Holzscheiben mit feuchtem Smirgel, dann auf der Hand mit trocknem Tripel oder Wiener Kalk polirt, häufig galvanisch versilbert und nochmals mit Polirstahl oder Pariser Roth mittelst eines feuchten leinenen Lappens polirt oder zur Herstellung eines goldähnlichen Ansehens mit Tomback galvanisch überzogen (Similor).

Behuf Herstellung der Legirung schmilzt man zunächst Kupfer und Antimon mit einem Theil des Zinns, fügt dann den Rest Zinn hinzu und rührt stark um. Die Herstellung von gegossenen Gegenständen geschieht in getheilten Stahl- oder Messingformen, immer mit gepulvertem Blutstein ausgepinselt und nur bei einem gewissen Grade der Anwärmung fehlerfreie Güsse liefernd. Durch Ein- und rasches Ausgießen des Metalls aus der Form lassen sich hohle Gegenstände erzeugen. Zum Löthen der Legirung dient gewöhnliches Klempner- oder Schnellloth (Zinn und Blei) unter Anwendung von Borax oder einem Gemisch von Oel und Colophonium.

3) **Letternmetall***) (Schriftgießermetall, Schriftzeug). Eigenschaften und Zusammensetzung. Man verlangt von demselben Leichtschmelzigkeit, gutes Ausfüllen der Gießform und solche Härte, daß es dem Drucke der Presse widersteht, ohne jedoch das Papier zu durchschneiden. Am häufigsten besteht das Letternmetall aus Blei mit $1/16$ bis $1/4$ Antimon, je nach der Stärke der Lettern, z. B. zu den größten auf 1 Antimon 6 bis 7, zu den feinsten 3, zu den gewöhnlichen 4 bis 5 und zu den Stegen rc. bis 10 Th. Blei. Ein geringer Wismuthgehalt ($1/12$ bis $1/10$) macht die Legirung leichtflüssiger und rascher erstarrbar (10 Blei, 2 Antimon, 1 Wismuth). Durch einen Zusatz von Kupfer und Eisen (bis 5 Proc.) sucht man Härte und Widerstandsfähigkeit der Typen zu erhöhen. $1/3$ Kupfer z. B. macht die Lettern, ohne daß sie an Härte verlieren, etwas geschmeidiger, so daß sie durch den Druck der Presse weniger zerstört werden. Colson's mit Gußeisenfeilspänen versetztes Schriftmetall (matière ferrugineuse) hat eine dreifache Dauer im Vergleich mit gewöhnlichen Lettern, die Lettern daraus sind aber theurer, weil sie beim Gießen einen höheren Hitzgrad erfordern, und um 10 Proc. leichter. Zu Stereotypplatten nimmt man wohl $1/2$ bis 2 Proc. Zinn, doch findet sich in englischen und französischen Lettern von ausgezeichneter Beschaffenheit auch ein größerer Zinngehalt, wie nachstehende Analysen (Dingler's Journ. 175, 38) erweisen:

	Englische Lettern.			Franz. Lettern.
Blei	69,2	61,3	55	55
Antimon	19,5	18,8	22,7	30
Zinn	9,1	20,2	22,1	15
Kupfer	1,7	—	—	—
	99,5	100,3	99,8	

Besley vermeidet das Antimon wegen seiner Verdampfbarkeit und ersetzt dasselbe, um die Legirung mit Blei härter zu machen, durch Kobalt und Nickel; ein Zusatz von Kupfer und Zinn soll die Legirung zäher und gleichmäßiger, Wismuth leichtflüssiger machen. Als beste Mischung wird von demselben empfohlen: 100 Pb, 30 Sb, 20 Sn, 8 Ni, 5 Co, 8Cu, 2 Bi = 173. Man schmilzt Kupfer mit Nickel, Kobalt (?) und Wismuth zusammen und setzt zur Schmelze die vorher angefertigte Legirung von Blei, Zinn und Antimon (Polyt. Centralbl. 1856, S. 954).

Ehrhardt in Stuttgart empfiehlt als harte und gleichzeitig geschmeidige Mischungen 89 bis 93 Zink, 3 bis 6 Zinn, 2 bis 4 Blei und 2 bis 4 Kupfer. Zu dem geschmolzenen Zinn fügt man nach einander das Blei, Zink und zuletzt das Kupfer. Nach Cambrieu giebt Kupferaluminium ein ausgezeichnetes, wenig abnutzbares Letternmetall (Polyt. Notizbl. 1860, S. 126).

Zur Erhöhung der Schärfe der Lettern werden dieselben von Petit und Lefebre (Prechtl l. c.) aus Kupfer oder Zink mittelst eigener Maschinen kalt geprägt. Dieselben sind indeß sehr theuer, erfordern ein großes Anlagecapital und diejenigen aus Kupfer verlieren bei manchen Farben des Buntdrucks, z. B. Zinnober, bald ihre schöne Farbe.

Zur Erhöhung der Dauer der Typen werden dieselben wohl galvanisch verkupfert (Dingler's Journ. 104, 320); solche Schrift verändert sich bei der Aufbewahrung nicht, die Kanten der feinsten Lettern behalten ihre Schärfe viel länger, und da die Schwärze an dem Kupfer weniger stark haftet, als am Antimonblei, so kann man zu ihrer Reinigung statt Aetzkalilauge Seifenwasser anwenden. Der Niederschlag aus einer Cyankaliumkupferlösung muß mittelst einer sehr

*) Prechtl's Techn. Encyklop. Bd. 16, 17 u. 18, Artikel Schriftgießerei und Stereotypie; Suppl. dazu 1859, Bd. 2, S. 113; Karmarsch, Mechan. Technologie 1866, Bd. 1, S. 133; Henze, Handb. d. Schriftgießerei, Weimar 1844; Hartmann, Handb. d. Metallgießerei, Weimar 1840, S. 638; R. Wagner, Die Metalle und ihre Verarbeitung 1866, S. 330.

schwachen Batterie langsam erfolgen, damit das sehr dünne Kupferhäutchen die erforderliche Cohärenz erhält. Solche Lettern sind um $^1/_6$ bis $^1/_5$ theurer, als gewöhnliche.

Nach Karmarsch hat eine Legirung von 80 Blei und 20 Antimon 9,854, eine solche aus resp. 78 und 22 Blei 9,54 spec. Gew., eine solche aus 1 Antimon und 16 Blei, viel härter als Blei und beim Biegen brechend, schmilzt bei 264° C., läßt sich zu Draht ziehen und wird dadurch nach und nach biegsam.

Bei längerem Aufbewahren oxydiren sich die Lettern und werden dadurch unbrauchbarer. Die Erscheinungen, daß von zwei Schriftproben derselben Composition die eine sich nach einer bestimmten Zeit oxydirt hat, die andere gar nicht, sucht Heeren (Mitth. des Hannov. Gew.-Ver. 1835, S. 235) einmal in dem unvollkommen geschehenen Abwaschen der Schriften, nachdem sie durch heiße Kalilauge und Seife gereinigt worden, verbunden mit einer unvollkommenen Trocknung, dann in dem Ueberhitzen und Krystallinischwerden des Metalls beim Gießen, wodurch dasselbe oxydirbar wird, namentlich bei nicht vollständigem Abtrocknen nach dem Waschen. Zur Beseitigung der Oxydation stellt man die Schriften aufgesetzt und ausgebunden auf einem Zinkblech in zehnfach verdünnte Schwefelsäure, nachdem sie sorgfältig von allem Schmutz gereinigt sind. Von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Stunde nimmt man sie heraus, spült sie gut in reinem Wasser ab und entfernt mit einer scharfen Bürste das Oxyd. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung sind die Typen brauchbar und bedürfen nur noch einer recht sorgfältigen Abtrocknung.

Nach Wagner empfiehlt sich das Einölen der Lettern mit Olivenöl zum Schutz gegen die Oxydation weniger, als Glycerin, weil letzteres die feinen Züge der Typen nicht verschmiert.

Statt die Lettern aus Blei und Antimon zusammenzuschmelzen, verwendet man dazu auch das Hartblei der Hütten (I. 883).

G. **Sonstige Legirungen des Kupfers.** Als sonstige technisch anwendbare Legirungen sind noch zu erwähnen:

1) Kupfer und Aluminium (Aluminiumbronze) s. Bd. I. S. 467. Aluminiumlegirungen zu Münzen haben bislang keinen Anklang gefunden (Wagner's Jahresber. 1858, S. 8; 1859, S. 97).

2) Kupfer und Arsen. Unter dem Namen Weißkupfer (weißer Tomback, Argent haché, chinesisches Pétong) kam früher eine durch das ungefährliche Argentan verdrängte Legirung in den Handel, welche durch Schmelzen von Kupfer mit weißem Arsenik und schwarzem Fluß oder von 16 Th. Kupfer mit 1 Th. arsenigsaurem Kalk unter einer Decke von Borax, Kohlenstaub und Glaspulver dargestellt wurde. Auch durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Kupferfeile und Arsen unter Kochsalz erhält man spröde, weiße, sehr glänzende und politurfähige, an der Luft anlaufende Legirungen, zuweilen Cu_4As oder Cu_2As mit resp. 37 und 54 Proc. Arsen.

3) Kupfer und Blei. Guettier empfiehlt für Bleche und Tafeln, welche keine große Dauer erfordern, eine Legirung von gleichen Theilen Blei und Kupfer, Domingo solche mit 15,16 Proc. Kupfer und 20 Proc. Blei zu Hartlothen (Polyt. Notizbl. 1855, S. 47). Man setzt zu dem möglichst bei Luftabschluß geschmolzenen Kupfer das flüssige Blei, rührt unter starker Feuerung beständig um und kühlt die Masse schnell, wo sie dann homogen bleibt. Beim langsamen Abkühlen saigert kupferhaltiges Blei von bleihaltigem Kupfer ab.

4) Kupfer und Eisen scheint man im Alterthum in Gestalt von Schwarzkupfer zur Gießerei angewendet zu haben. Eine ca. 3500 Jahre alte Buddhastatue aus Hindostan enthält nach Forbes (Chem. Centralbl. 1865, S. 784) 91,502 Kupfer, 7,591 Eisen, 0,021 Silber, 0,005 Gold, 0,079 Arsen, 0,510 Schwefel, 0,292 Unlösliches und Spuren von Nickel und Mangan. Eine Legirung von 2 Kupfer und 1 Eisen besitzt große Festigkeit, welche mit dem Wachsen des Eisengehalts abnimmt, während die Härte zunimmt.

5) Kupfer und Mangan. Prieger (Dingler's Journ. 177, 303) hat Verbindungen des Mangans mit Kupfer sowohl, als auch mit Messing und Bronze dargestellt, welche leicht schmelzbar, hart, zähe, fest, dehnbar und von silberähnlicher Farbe sind und sich zu technischen oder künstlerischen Zwecken sehr gut verwerthen lassen. Die Herstellungskosten für Cupromangan und Bronze sind so ziemlich gleich, doch ist ersteres wegen seiner größeren Härte und Zähigkeit für viele Verwendungen letzterer vorzuziehen. Behuf ihrer Darstellung trägt man ein Gemenge von gepulvertem Manganerz, Kohlenpulver und Kupfer in Granalien oder als Feile in einen etwa 15 bis 25 Kil. fassenden Graphittiegel, giebt eine Decke von Flußspath, Kochsalz und Kohlenlösche, setzt den Tiegel einer mehrstündigen Weißgluth aus und gießt die flüssige Legirung aus.

Kupferoxyde. Man kennt folgende Oxydationsstufen des Kupfers: Suboxydul (Quadrantoxyd), Cu_4O, Oxydul (Semioxyd), Cu_2O, Oxyd (Isoxyd), CuO, Sesquioxyd (Kupfersäure), Cu_2O_3, Superoxyd (Bioxyd), CuO_2. Diese Oxyde reduciren sich leicht, selbst bei minderer Temperatur durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff.

Kupfersuboxydul (Quadrantoxyd)*), Cu_4O mit 94 Kupfer und 6 Sauerstoff.

Darstellung. Bringt man nach H. Rose eine Auflösung von Zinnchlorür in Kalilauge (nahezu im Aequivalentverhältniß) bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Kupfervitriollösung, so bildet sich erst gelbes Kupferoxydhydrat, dann grünes Suboxydul, endlich rothes metallisches Kupfer, weshalb der grüne Körper nur schwierig rein erhalten werden kann.

Eigenschaften. Aehnlich zusammengesetzt wie Silberoxydul, Ag_4O, oxydirt sich die frisch bereitete grüne Substanz leicht an der Luft zu Oxydul und Oxyd, giebt mit Salzsäure metallisches Kupfer und darin lös-

*) Poggend. Ann. 120, 1; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, S. 19. 116.

liches Kupferchlorür, mit verdünnter Schwefelsäure metallisches Kupfer und schwefelsaures Kupferoxyd. In Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak unlöslich und durch Cyanwasserstoffsäure in schwarzes Kupferquadrantcyanür überführbar, welches sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen in verdünnter Salpetersäure löst.

Kupferoxydul, Cu_2O mit 88,8 Kupfer und 11,2 Sauerstoff; findet sich natürlich (S. 974).

Darstellung. Man erhält dasselbe auf trocknem Wege durch Glühen von 4 Th. Kupferfeile mit 5 Th. Kupferoxyd in einem bedeckten Tiegel oder nach Schiff (Ann. d. Chem. 117, 92) durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Kupferoxyd und kohlensaures Ammoniak in einer Glasröhre oder einem Porzellantiegel bis zum Aufhören des Ammoniakgeruchs. Nimmt man mehr Ammoniaksalz, so erhält man metallisches Kupfer. Wöhler und Liebig (Poggend. Ann. 21, 581) schmelzen 5 Th. Kupferchlorür mit 3 Th. wasserfreier Soda bei mäßiger Hitze zusammen und laugen die Schmelze mit Wasser aus. Durch Glühen des Kupfers an der Luft entsteht ebenfalls Oxydul. Nachstehende Methoden von Böttger auf nassem Wege (Dingler's Journ. 136, 159; 171, 78) sind vorzuziehen: Uebergießen von gleichen Theilen Bremerblau (Kupferoxydhydrat) und Stärkezucker mit 16 Th. Wasser und Zusatz von 2 bis 3 Th. Aetzkali, Erhitzen während einiger Minuten bis auf 60° C., Eingießen der Masse, wenn sich intensiv rothes Oxydul gebildet hat, in viel kaltes Wasser, schnelles Auswaschen und Trocknen bei mittlerer Temperatur. Oder: Vermischen von Kupfervitriollösung mit so viel Stärkezucker oder Honig, daß die nun zugesetzte Kalilauge keinen Niederschlag giebt oder einen solchen mit blauer Farbe wieder auflöst, worauf sich nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen sogleich anfangs gelbes, dann rothes krystallinisches Kupferoxydul ausscheidet. Oder: Ueberschütten von 1 Th. Kupfervitriol, $1\frac{1}{2}$ Th. Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) und 2 Th. weißem Rohrzucker in einer Porzellanschale mit 12 Th. destillirtem Wasser, Erhitzen unter Umrühren, nach eingetretener Lösung Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Th. Aetznatron, Kochen unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers so lange (etwa 1 Stunde), bis die dunkelblaue Lösung farblos geworden und sich alles Kupferoxydul abgeschieden hat, Decantiren, kurzes Auswässern auf einem Filter mit Wasser, dann mit Alkohol und Trocknen. — Liebig erhitzt Schweinfurter Grün mit überschüssigem Aetzkali und entfernt das arsensaure Kali vom Kupferoxydul durch Auslaugen.

Kupferoxydulhydrat, $CuO_2 + HO$ mit 88,79 Oxydul und 11,21 Wasser, entsteht als gelbes krystallinisches Pulver, wenn man eine Kupferoxydulsalzlösung mit Natronlauge fällt, oder feuchtes Oxydhydrat mit Milchzuckerlösung, mit kohlensaurem Natron vermischt, zum Sieden erhitzt. Wegen gelatinöser Beschaffenheit läßt sich dasselbe schwierig auswaschen und verliert sein Wasser schon bei ziemlich niedriger Temperatur.

Eigenschaften. Das Kupferoxydul hat eine schön rothe Farbe, die sich in trockner Luft nicht verändert (wohl aber beim gelben Hydrat), beim Erhitzen darin aber wegen Bildung von Oxyd in Schwarz übergeht; ohne Färbung löslich als Chlorür in concentrirter Salzsäure, welches durch Wasserzusatz als weißes Pulver ausgeschieden wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt dasselbe zu Chloralkalien, Chlorcalcium &c. Tritt Luft zur Lösung, so entsteht in Folge von Chloridbildung anfangs eine bräunliche, dann eine grünliche Färbung. Salpetersäure löst das Oxydul unter Bildung von Stickstoffoxyd, Kupferchlorid und salpetersaurem Kupferoxyd. Von den nicht oxydirenden Säuren giebt nur schweflige Säure mit Kupferoxydul ein farbloses, an der Luft sich bläuendes Salz, Schwefelsäure verwandelt dasselbe in metallisches Kupfer und schwefelsaures Kupferoxyd, schwache Säuren, wie Essigsäure, langsamer. Fügt man zu einer Kupferoxydlösung hinreichend Aetzalkali, dann schweflige Säure im Ueberschuß zu, so entsteht bei gelindem Erhitzen ein farbloses Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul-Alkali; ohne Alkalizusatz reducirt die schweflige Säure das Kupferoxyd nicht und hat man nicht genug Alkali genommen, so scheidet sich neben gebildetem schwefligsauren Doppelsalz ein dunkelrothes krystallinisches Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul-Kupferoxyd, $Cu_2O . SO_2 + CuO . SO_2 + 2 HO$ ab; desgleichen ein solches, wenn man ohne alles Alkali zu einer Kupferoxydlösung mit schwacher Säure (z. B. Essigsäure) schweflige Säure im Ueberschuß setzt. Das Oxydul löst sich in Ammoniak farblos auf, die Lösung wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau, kann aber durch metallisches Kupfer wieder entfärbt werden. Metallisches Kupfer in einer Luft enthaltenden verkorkten Flasche mit verdünntem Ammoniak in Berührung, giebt eine farblose Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Auch mit unterschwefliger Säure entstehen Doppelsalze, z. B. wenn man unterschwefligsaures Kali zu einer Kupfervitriollösung fügt und bis zum Farbloswerden stehen läßt. Es scheidet sich dann gelbes $Cu_2O . S_2O_2 + KO . S_2O_2 + 2 HO$ ab, welches beim Erwärmen zu schwarzem Schwefelkupfer wird. Das Kupferoxydul schmilzt bei starker Rothglühhitze, hat große Verwandtschaft zur Kieselsäure und bildet damit leichtschmelzige, schön siegellackrothe Verbindungen (Kupfergaarschlacken), deren Oxydulgehalt beim Schmelzen unter Luftzutritt in Oxyd übergeht. Kohle reducirt aus dem Silicat nur wenig Kupfer, dagegen scheidet das metallische Eisen das Kupfer um so vollkommener im metallischen Zustande aus, je weniger Eisenoxyd gleichzeitig vorhanden. Das Kupferoxydul löst sich in metallischem Kupfer in größerer Menge auf und schmilzt mit Bleioxyd schon bei niedrigerer Temperatur zu einer krystallinischen tiefrothbraunen Masse zusammen. Kupferoxydulsilicat setzt sich mit Schwefeleisen und Kieselsäure in Schmelzhitze (eine wichtige Reaction bei der Kupfergewinnung) wie folgt um: $3 Cu_2O + 3 FeS + SiO_3 = 3 Cu_2S + 3 FeO . SiO_3$.

Die Kupferoxydulsalze sind meist farblos, es giebt aber auch gelbe und rothe (phosphorsaures, borsaures, kieselsaures Kupferoxyd). Ihre Lösungen, sowie

auch die ammoniakalischen absorbiren das Kohlenoxydgas beim Durchleiten in großer Menge und entlassen das Gas beim Erhitzen wieder; eine mit dem Gas gesättigte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird durch Wasserzusatz nicht getrübt. Fast alle neutralen Salze sind in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Salzsäure und Ammoniak.

Die charakteristischen Reactionen auf das Kupferoxydul in seinen Salzen werden durch die rasche Oxydation desselben leicht etwas gestört. In einer Lösung des Chlorürs in Salzsäure oder in schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Alkali, am besten in unterschwefligsaurem Natron erhält man folgende Reactionen:

Kali- und Natronlösung, sowie einfach-kohlensaure und doppeltkohlensaure fixe Alkalien im Ueberschuß geben bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls aber sogleich beim Kochen einen gelben, an der Luft schwarzbraun werdenden Niederschlag von Kupferoxydul, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. — Ammoniak und kohlensaures Ammoniak im Ueberschuß geben farblose Lösungen, an der Luft sich bläuend und durch Aetzkali in vorhinniger Weise einen gelben Niederschlag erzeugend. — Schwefligsaures Kupferoxydulammoniak scheidet sich in perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln ab, wenn man eine mit Ammoniak stark übersättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in der Siedhitze mit schwefligsaurem Ammoniak bis zum Farbloswerden versetzt und die mit Essigsäure übersättigte Lösung stehen läßt. — Kohlensaurer Baryt giebt in der Kälte keinen Niederschlag. — Jod- und Cyankalium geben weiße Niederschläge von Kupferjodür und Cyanür, letzteres im Ueberschuß des Cyankaliums löslich und in dieser Lösung durch Schwefelammonium nicht fällbar. — Kaliumeisencyanür giebt einen charakteristischen rosafarbenen Niederschlag, bei längerem Behandeln mit Salzsäure weiß werdend; Kaliumeisencyanid einen rothbraunen Niederschlag. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen schwarze Niederschläge, im Ueberschuß des letzteren unlöslich. — Schwefelcyankalium giebt eine weiße Fällung, doppelt chromsaures Kali gelbgrünes chromsaures Kupferoxyd, Galläpfelaufguß eine farblose Mischung, welche als sympathetische Dinte verwendet beim Eintrocknen rothbraune Schriftzüge liefert. — Chamäleonlösung wird durch eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium, sowie überhaupt durch Kupferoxydulsalze entfärbt (Mohr's Titrirprobe). Die Lösung des Kupferchlorürs mit unterschwefligsaurem Natron giebt mit Platinchlorid Platinchlorür, mit Goldchlorid schwarzbraunes Schwefelgold, mit Quecksilberchlorid erst rothes, dann schwarzes Schwefelquecksilber; Wasser verändert die Lösung nicht, wohl aber schlägt Alkohol beide Salze nieder. — Vor dem Löthrohr unterscheidet sich das Oxydul vom Oxyd dadurch, daß ersteres schon im Oxydationsfeuer mit Borax und Phosphorsalz braune bis rothe Gläser erzeugt.

Anwendung. Das Kupferoxydul dient als Kupferhammerschlag zur Darstellung rother Gläser (II. 1404), giebt auf nassem Wege dargestellt und in Cyankalium aufgelöst eine sehr geeignete Flüssigkeit zur galvanischen Verkupferung (II. 1197) u. dgl. m. Der Kupferhammerschlag dient außerdem zur Bereitung von Kupfervitriol, zur Reinigung von Kupfer durch Umschmelzen damit, auch kann man denselben bei hoher Temperatur, z. B. in einem Messingschmelzofen, reduciren, indem man für 8 Tiegel 150 Pfd. davon mit Kohlenlösche und 8 Pfd. verknistertem Kochsalz und der nöthigen Menge Kohlenstaub vermengt. Kupferoxydul-Ammoniak kann als kräftiges Reductionsmittel zur Fällung des Silbers, zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin verwendet werden (Dingler's Journ. 168, 158).

Kupferoxyd, CuO mit 79,78 Kupfer und 20,13 Sauerstoff, findet sich in der Natur als Kupferschwärze (S. 974).

Darstellung. Man glüht Kupferdrehspäne oder Blech oder Oxydul enthaltenden Kupferhammerschlag anhaltend an der Luft, desgleichen kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat. Nach Standford enthielten 12 Stunden unter der Muffel erhitzte Kupferdrehspäne noch 40 Proc. metallisches Kupfer. Zweckmäßiger erhält man das Oxyd für organische Analysen, wenn man äquivalente Mengen Kupfervitriol und krystallisirtes kohlensaures Natron in einer Porzellanschale zur Trockne dampft, die Masse in einem Tiegel glüht und gut auslaugt. — Meist löst man reines Kupfer in Salpetersäure, filtrirt, dampft in einer Porzellanschale zur Trockne und glüht das salpetersaure Salz bis zum Aufhören der rothen Dämpfe in einem hessischen oder Porzellantiegel. Auch entsteht dasselbe beim Glühen von mit Salpetersäure benetztem Kupferhammerschlag, welcher zuvor von Unreinigkeiten befreit, zerrieben und gesiebt ist. Glüht man zu stark, so schmilzt das Oxyd und erstarrt zu einer schwer zu pulvernden oxydulhaltigen Masse. Das auf diesem Wege erhaltene Product macht Erlenmeyer dadurch zur Anwendung für organische Analysen tauglicher, daß zur Beseitigung eines Chlorgehalts über das in einer Röhre zum Glühen erhitzte Oxyd so lange ein Strom von feuchter Luft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, dann zur Verdrängung des in der Röhre enthaltenen Gases trockne Luft zugeleitet wird. Da nach Reischauer der Kupferhammerschlag häufig Kalk enthält, so zieht derselbe vor, reines Kupfer in Salpetersäure zu lösen, die eine Hälfte der Lösung bis zur Wiederlösung des Niederschlages mit Ammoniak zu versetzen, nach Zusatz der anderen Hälfte zum Sieden zu erhitzen und das gefällte und gut ausgewaschene Oxyd zu glühen.

Eigenschaften. Das Kupferoxyd ist ein schwarzes Pulver, hygroskopisch, namentlich wenn es durch Glühen des auf nassem Wege erhaltenen Hydrats dargestellt, aber weniger hygroskopisch als Bleioxyd und Eisenoxyd, verträgt mäßige Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, entläßt aber bei höherer Temperatur (Kupferschmelzhitze) nach Favre und Maumené Sauerstoff, schmilzt bei Weißglühhitze, wo es in $2\,Cu_2O + CuO$ übergeht, und oxydirt sich dann während des Erkaltens

zum Theil wieder höher. Dasselbe reducirt sich leicht durch Wasserstoff (z. B. schon unter der Glühhitze erwärmtes Oxyd, in einem eisernen Löffel in eine mit Wasserstoff gefüllte Flasche gebracht), Kohlenstoff, organische Körper, Kalium, Natrium, Cyankalium; schweflige Säure verwandelt das Oxyd in der Hitze zu $^2/_3$ in Oxydul und $^1/_3$ in schwefelsaures Kupferoxydul. Braunstein beigemengt, begünstigt das Kupferoxyd die Sauerstoffentwicklung aus ersterem schon bei niedriger Temperatur. Das Kupferoxyd ist, jedoch weniger als das Oxydul, eine starke Base und löst sich selbst im geglühten Zustande in Säuren leicht auf. Beim Zusammenschmelzen mit Kieselsäure entsteht rothes Kupferoxydulsilicat. Starken Basen gegenüber erscheint das Kupferoxyd als schwache Säure; schmilzt man 1 Th. desselben mit 4 bis 6 Th. Aetzalkalien und laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser aus, so bleibt eine schwarzbraune Masse von Kupferoxydkali zurück, bei langsamem Erkalten der Schmelze und Auslaugen auch tetraedrisches Kupferoxyd, welches sich aus seiner Verbindung mit dem Alkali ausgeschieden hat. Das Oxyd ist nahezu unlöslich in den Lösungen der Aetz- und kohlensauren Alkalien. Während metallisches Kupfer in Berührung mit Ammoniakflüssigkeit in einem viel Luft enthaltenden verkorkten Gefäß, welches man von Zeit zu Zeit öffnet, blaues Kupferoxydammoniak (Kupfertinctur, Tinctura Veneris volatilis) giebt, so löst sich Kupferoxyd nicht in Ammoniakflüssigkeit, wohl aber bei Zusatz von einigen Tropfen Säure und in Lösungen von Ammoniaksalzen, z. B. kohlensaurem Ammoniak, Chlorammonium. Solche ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen (wie sie auch durch Auflösen von durch Fällen von Kupfervitriol mit kohlensaurem Natron in Ammoniak von 0,945 spec. Gew. entstandenem basisch kohlensauren Kupferoxyd erhalten werden, oder beim Durchgehenlassen von concentrirter Ammoniakflüssigkeit nebst einigen Tropfen Salmiak durch Kupferfeilspäne, Spiralen von dünnem Kupferblech, Cementkupfer ꝛc. in einem abgesprengten Retortenhalse und wiederholtem Zurückgießen der Flüssigkeit bis zum Entstehen einer tief blauen Lösung erfolgen), lösen nach Schweitzer (Erdmann's Journ. 72, 109) Cellulose (Baumwolle) leicht und diese (desorganisirte Baumwolle) scheidet sich durch Säuren und Salze aus der Lösung unverändert wieder aus. Zink und Kobalt schlagen aus der ammoniakalischen Lösung das Kupfer vollständig nieder, desgleichen Phosphor nach längerer Zeit, während Eisen bei Gegenwart von Ammoniak gar kein Kupfer abscheidet. Fette und fette Oele geben mit Kupferoxyd und Kupfersalzen grün gefärbte, für die Gesundheit sehr schädliche Verbindungen (S. 1051). Kupferoxyd (auch schwefelsaures und salpetersaures Salz) mit Salmiak geglüht, giebt Kupferchlorür mit geringen Mengen braun färbendem Kupferchlorid. Beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefel bei Dunkelrothgluth entsteht Schwefelkupfer, Cu_2S. Kupfer- und Bleioxyd lassen sich zu einer Schlacke zusammenschmelzen. Cyankalium reducirt Kupferoxyd und dessen Verbindungen beim Zusammenschmelzen nur zum Theil zu Metall.

Reines Kupferoxyd entläßt beim Erhitzen in einer Glasröhre keine gefärbten oder sauer reagirenden Dämpfe, löst sich in heißer Salzsäure vollständig und nach dem Ausfällen des Kupfers aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff hinterläßt die abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen keinen Rückstand und giebt mit kohlensaurem Natron keine Fällung. Die Bestandtheile des Kupfers können sich in der Kupferasche finden und wie in jenem nachgewiesen werden (S. 1052).

Die Kupferoxydsalze mit Krystallisationswasser sind blau oder grün, im wasserfreien Zustande weiß, seltener braun (Kupferchlorid). Die neutralen Salze sind meist in Wasser löslich, die Lösung reagirt sauer, ist blau gefärbt (concentrirte Kupferchloridlösung grün, beim Verdünnen blau). In Wasser unlösliche Kupfersalze und sonstige unlösliche Kupferverbindungen (ausgenommen Schwefelkupfer) lösen sich in Ammoniak mit tief blauer Farbe, desgleichen in freien Säuren. Schon in gelinder Glühhitze zersetzen sich dieselben mehr oder weniger; Kupfervitriol verträgt eine etwas höhere Temperatur. Sie haben einen unangenehmen metallischen Geschmack, wirken brechenerregend und in stärkeren Dosen selbst als Gift; als Gegenmittel wendet man Eiweiß oder Zucker an (S. 1051). Geringe Mengen von Eisen können manche blaue Kupfersalze grün färben. Nach Casselmann (Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. 4, 24) entstehen beim Vermischen heißer verdünnter Lösungen der Kupferoxydsalze mit irgend einem löslichen Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure oder von Kupfersalzen dieser Säuren mit irgend einem anderen Salze, dessen Säure nicht eine unlösliche Kupferverbindung giebt, basische Kupferoxydsalze der unorganischen Säuren, welche nach der allgemeinen Formel 2 (4 CuO . Säure) + 7 HO zusammengesetzt sind, z. B. vierfach basisch schwefelsaures, salpetersaures, chlorsaures Kupferoxyd. Aus concentrirter salpetersaurer oder essigsaurer, mit Wasser überschichteter Lösung fällt ein die Lösung und das Wasser berührendes Kupferblech krystallisirtes Kupfer, aus verdünnteren Lösungen Kupferoxydul.

Gegen Reagentien verhalten sich die Kupferoxydsalze wie folgt:

Aetzkali- und Aetznatronlösung im Ueberschuß geben voluminöses hellblaues Kupferoxydhydrat, CuO . HO, nach längerer Zeit in der Kälte oder sofort beim Kochen und bei Verdünnung unter Bildung eines wasserärmeren Hydrats (3 CuO . HO) schwarz (bei nicht überschüssigem Aetzalkali hellbläulich oder grünlich von basischem Salz) werdend und die voluminöse Beschaffenheit verlierend. Wendet man statt Aetzkali unterchlorigsaures Natron an, so setzt sich der Niederschlag rascher ab und läßt sich leichter auswaschen. Bei Anwesenheit mancher organischer nicht flüchtiger Körper (Weinsäure, Zucker) entsteht durch überschüssige Aetzalkalien kein Niederschlag, sondern eine tief blaue Lösung, welche je nach der Beschaffenheit der organischen Substanz sich durch Stehen oder längeres Kochen nicht verändert (bei Weinsäure, Citronensäure) oder dabei in Oxydul übergeht (bei Trauben- und Milchzucker). Letztere Zuckerarten reduciren ohne Alkalizusatz das Kupfer aus neutralen Oxydlösungen nur langsam und unvollständig erst zu Oxydul, dann dieses mit dem

Sauerwerden der Lösung theilweise zu Metall. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die blaue Flüssigkeit bei der Dialyse (Liebig-Kopp's Jahresber. 1861, S. 77). Zinnoxydulsalz und arsenige Säure reduciren aus der blauen weinsauren Kupferoxydkalilösung Kupferoxydul, und hält Terreil dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung von Zinnoxydul und arseniger Säure für geeignet. Bei Einwirkung von Chlor oder unterchlorigsaurem Natron auf die blaue Lösung entsteht ameisensaures Kupferoxydul und freies Kupferoxydul.

Aetzammoniak und kohlensaures Ammoniak geben in neutralen Lösungen (was sehr charakteristisch) bei allmäligem Zusatz einen grünlich blauen Niederschlag von basischem Salz, der sich im Ueberschuß desselben mit prächtig azurblauer Farbe unter Bildung eines Kupferoxydammoniaksalzes auflöst; Lösungen mit freier Säure werden gleich blau gefärbt. Kali- oder Natronlauge fällen aus der blauen Lösung in der Kälte nach längerer Zeit blaues Hydrat, beim Erhitzen sofort schwarzes Hydrat. (Die ähnlich, aber weniger tiefblau gefärbte Nickellösung läßt sich durch das Verhalten zu Aetzkali unterscheiden.) Bei Luftabschluß wird aus der ammoniakalischen Lösung Kupferoxyd durch Zinnchlorür reducirt. Ueber die ammoniakalischen Kupferverbindungen hat Schiff wichtige Untersuchungen angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, 1).

Kohlensaures Kali und Natron erzeugen voluminöse blaue Niederschläge von kohlensaurem Kupferoxyd und Oxydhydrat, beim Kochen schwarz werdend.

Kohlensaurer Baryt fällt (zum Unterschiede von Kupferoxydul) bei gewöhnlicher Temperatur basisch kohlensaures Salz, welches beim Kochen schwarz wird.

Chromsaures Kali giebt einen braunrothen Niederschlag, löslich in Salpetersäure und mit grüner Farbe in Ammoniak.

Jodkalium fällt — unter Ausscheidung von sich im überschüssigen Reagens auflösendem Jod — weißes Kupferjodür, nach dem Abgießen der braunen Flüssigkeit und Zusatz von Wasser deutlich zu erkennen. Das Freiwerden von Jod verhindert man durch Zusatz einer desoxydirenden Substanz (schweflige Säure, Eisenvitriol).

Cyankalium und Blausäure geben einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfercyanid, im Ueberschuß von Cyankalium löslich; aus der Lösung ist Kupfer durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff nicht fällbar.

Eisenkaliumcyanür erzeugt, was sehr charakteristisch und auch bei Anwesenheit organischer Verbindungen stattfindet, einen in verdünnten Säuren unlöslichen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür, von Kali und Ammoniak zersetzbar; bei starker Verdünnung entsteht nur eine rothe Färbung. Diese Reaction ist empfindlicher als die mit Ammoniak. Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr giebt der braune Niederschlag Eisen und Kupfer getrennt.

Eisenkaliumcyanid giebt in Salzsäure unlösliches gelbgrünes Kupfereisencyanid.

Schwefelwasserstoff erzeugt auch bei Anwesenheit organischer Substanzen in sauren und neutralen Lösungen einen schwarzen und bei großer Verdünnung braunen Niederschlag, meist vor der Fällung anderer etwa anwesender Metalle. Nach Lassaigne erscheint noch eine braune Färbung, wenn der Niederschlag in 200000 Th. Wasser suspendirt ist, nach Reinsch bei 15000 Th. Wasser und 7500 Th. Salzsäure, nicht mehr bei resp. 40000 und 20000 Th. Das Schwefelkupfer ist bei Gegenwart von elektronegativen Schwefelmetallen (von Arsen, Zinn, Antimon) in alkalischen Sulfiden (Schwefelammonium, weniger Schwefelnatrium) etwas löslich, leicht oxydirbar (weniger leicht beim Fällen in Siedhitze) und verwandelt sich beim Glühen unter Luftabschluß in Cu_2S.

Schwefelammonium in neutralen und ammoniakalischen Lösungen wie Schwefelwasserstoff.

Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadminm, Blei, Zinn, Wismuth, Phosphor fällen aus Kupferoxydlösungen Kupfer, Eisen zeigt noch $^1/_{150000}$ Kupfer in Lösung durch Röthung an, fällt dasselbe aber nicht in weingeistiger Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder wäßriger von weinsaurem Kupferoxydkali. Auch wird eine wäßrige möglich neutrale salpetersaure Lösung von Eisen wenig zersetzt, gar nicht bei einem schon geringen Silbergehalt.

Das eigenthümliche Verhalten des Zinnchlorürs gegen Kupferoxydsalze ist von Lenßen studirt (Erdmann's Journ. 79, 90).

Kupfersalze färben die Löthrohrflamme grün (Chlorkupfer blau), geben mit Borax und Phosphorsalz im Oxydationsfeuer in der Hitze grüne, unter der Abkühlung blaue Perlen, im Reductionsfeuer, namentlich bei Zinnzusatz undurchsichtig rothe oder rothbraune. Mit Soda auf Kohle nach dem Abschlämmen Kupferkörner. Die geringsten Kupfermengen lassen sich entdecken, wenn man das Metall durch Schwefelwasserstoff oder Eisenkaliumcyanür fällt und den Niederschlag mit Soda auf Kohle reducirt. Wie bemerkt, wird durch Cyankalium aus Kupferoxyd und dessen Salzen nur ein Theil des Kupfers zu Metall reducirt.

Anwendung. In der Glas-, Fayence- und Steingutmalerei zur Erzeugung grüner Farben, wobei ein Eisengehalt schädlich; in chemischen Laboratorien bei organischen Analysen als Oxydationsmittel für Kohlen- und Wasserstoff; in der Löthrohrprobirkunst zur Erkennung von Chlor, Jod und Brom. Das Kupferoxydammoniak dient zur Erkennung von Baumwolle, Schweitzer's Reagens (S. 1169), indem sich darin Baumwolle durch halbstündige, Seide durch 24-stündige Digestion ausziehen läßt, Wolle aber in Wochen davon nicht angegriffen wird (sonstige Untersuchung von Wolle und Seide in Dingler's Journ. 171, 150, von Wolle und Leinen ebend. 175, 223); ferner als Färbemittel (Dingler's Journ. 105, 317). Badeschwamm schrumpft in demselben stark ein und verändert sich langsam.

Kupferoxydhydrat, CuO . HO oder $CuHO_2$ mit 81,50 Kupferoxyd und 18,50 Wasser.

Darstellung. Man gießt eine Kupferoxydsalzlösung in schwach überschüssige verdünnte Aetznatron-

lauge und wäscht den entstehenden voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat längere Zeit aus, weil er sonst alsbald in der Flüssigkeit, namentlich beim Kochen und Trocknen, schwarz wird. Zur Erzielung eines noch haltbareren Productes bringt man nach Löwe und Böttger (Erdmann's Journ. 73, 491) eine Kupfervitriollösung zum Sieden, fügt allmälig so viel Ammoniak hinzu, bis das ausgeschiedene krystallinisch körnige grüne basische Salz eben bläulich werden will, süßt denselben gut aus, behandelt ihn bei mittlerer Temperatur mit etwas starker Natronlauge und trocknet das gebildete schön himmelblaue körnig krystallinische Kupferoxydhydrat bei mäßiger Wärme.

Eigenschaften. Das feuchte Hydrat ist hellblau, sehr voluminös und, wie oben angeführt, unter Umständen geneigt, unter Verlust von Wasser schwarz zu werden, namentlich wenn viel Kali im Ueberschuß vorhanden, welches dem Präparat namentlich beim Trocknen Wasser entzieht; nimmt aus der Luft begierig Kohlensäure auf, löst sich leicht in Säuren, Ammoniak und Ammoniaksalzen, in geringen Mengen auch mit blauer Farbe in concentrirter Aetzkali- oder Aetznatronlösung, aus welcher sich beim Kochen oder bei mehrwöchentlichem Stehen schwarzes Oxyd ausscheidet.

Anwendung. Das Kupferoxydhydrat als solches oder mit anderen Substanzen vermischt, kommt im Handel unter nachstehenden Namen als Farbsubstanz*) vor:

1) Bremerblau oder Bremergrün, äußerst locker und leicht, von grünlich hellblauer Farbe, welche durch Luft nicht leidet, durch Schwefeldämpfe, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sich rasch schwärzt, auf feuchten Mauern fleckig wird; läßt sich als Oel-, Wasser- und Kalkfarbe anwenden. Als Oelfarbe wird es durch Bildung von ölsaurem Kupferoxyd schon nach 24 Stunden grün.

Die Bereitung kann unter Anderem auf folgende Weise geschehen: Erwärmen von eisenfreier Kupfervitriollauge von 15° B. in einem kupfernen Kessel auf 25 bis 30°, Zusatz von kalter Aetzkalilauge von 15° B. in schwachem Ueberschuß, indem eine Filtrirprobe die Entfärbung anzeigt, einmaliges Auswaschen des in Wasser geworfenen grünen Niederschlages von Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kupferoxyd, Abtropfenlassen desselben auf einem Filter zu einem dicken Brei, Entfernung der Schwefelsäure behuf seiner Bläuung und Bildung von reinem Oxydhydrat durch Umrühren von 50 Pfd. grünem Brei mit 17-grädiger Aetzkalilauge, welcher man so viel Potasche hinzugefügt hat, daß eine 22- bis 25-grädige Flüssigkeit entstanden, vorsichtiger Zusatz der letzteren und öfteres Herausnehmen eines Tropfens auf Papier und einer Probe in ein kleines Glas zur Beurtheilung der Farbe bei Zusatz von etwas Aetzlauge, Eingießen der Masse, wenn die Nüance genügend blau geworden, in viel Wasser, sorgfältiges Auswässern, Abfiltriren auf Leinentücher, Pressen, Zerschneiden in quadratische Stücke von 2 Zoll Seite und $1\frac{1}{2}$ Zoll Dicke und Trocknen bei 30 bis 40°. Damit die Farbe nicht schwarz wird, macht man die Aetzkalilauge durch Potaschenzusatz weniger ätzend und wäscht zuletzt alles Aetzkali gut aus. 100 Pfd. Kupfervitriol geben 38 bis 39 Pfd. Farbe. — Oder: Darstellung von basischem Kupferoxychlorid*), entweder durch Vermengen von 100 altem Schiffskupfer, 99 gemahlenem Kupfervitriol und 100 Kochsalz unter Befeuchten mit Wasser, oder durch Zusammenbringen von 100 Kupfer, 60 Kochsalz und 30 mit dem dreifachen Wasser verdünnter Schwefelsäure, oder Besprengen von Kupfer mit einer Auflösung von Kupferhammerschlag in Salzsäure, Eintrocknen des abgeschlämmten körnigen blaßgrünen Oxychlorids behuf Umwandlung etwa anwesenden Kupferchlorürs in Chlorid, Vermengen des steifen Chloridschlammes (Oxyd der Fabriken) mit einer concentrirten Lösung von 7 Pfd. Kupfervitriol, Zusatz von 40 Pfd. starker Aetzlauge von 32 bis 36° B., Umrühren, Eintragen des Gemisches zum Nachbläuen in 150 Th. Lauge von 20° B., gutes Auswaschen, Durchschlagen der Masse durch ein Haarsieb vor dem Filtriren und Trocknen.

Ein Gemenge von Bremerblau mit Pariserblau (I. 1467) deckt in Oel besser als ersteres und wird als Neubergblau als Oel-, Wasser- und Kalkfarbe gebraucht, hält aber wegen Zersetzbarkeit des Pariserblaues nicht auf Kalkwänden.

2) Kalk- und Neuwiederblau (Bremerblau mit schwefelsaurem Kalk), von reinerer Nüance und haltbarer als das Bremerblau, weniger in Oel, aber besser in Wasser deckend. Auflösen von 125 Pfd. eisenfreiem Kupfervitriol und Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser, Hinzumischen einer warm in wenig Wasser gelösten Menge von $12\frac{1}{2}$ Pfd. Salmiak, Eingießen des Gemisches in Kalkmilch (entstanden durch Löschen von 30 Pfd. Aetzkalk zu Kalkmilch, mehrtägiges Stehenlassen, Feinmahlen des steif gewordenen Breies auf einer Farbenmühle, mehrtägiges Stehenlassen und Aufrühren in Wasser), wiederholtes Auswässern des entstandenen blauen Niederschlages, Abfiltriren auf Tücher, Pressen, Zerschneiden in regelmäßig viereckige Stücke (Neuwiederblau) oder in unregelmäßige Stücke (Kalkblau) und Trocknen, Zerstoßen des Kalkblaues zu gröblichem Pulver. 100 Pfd. Kupfervitriol geben etwa 100 Pfd. Farbe, welche nach Gentele 33,6 Kupferoxyd, 16,2 Kalk, 23,8 Schwefelsäure und 26,0 Wasser enthält, entsprechend $2(CuO . SO_3 + 2HO) + 3CuO . HO$. Dient hauptsächlich dazu, um Kupfergrün einen beliebigen blauen Ton zu geben.

3) Payen's künstliches Bergblau (Bleu verdâtre, Cendres bleues en pâte), Kupferoxydhydrat mit kohlensaurem Kalk, wird erhalten durch Umwandlung von Kupfervitriol mit Chlorcalcium in Kupferchlorid, Ausscheidung aus letzterem durch vorsichtigen Kalkmilchzusatz von grünem basischen Kupferoxychlorid, Zerle-

*) Dingler's Journ. 89, 49. 51. 53; Habich in Dingler's Journ. 139, 32; Gentele's Farbenfabrikation 1860, S. 201; Bischoff, Das Kupfer ꝛc. S. 51; Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1834, 114; 1836, 211; Gentele in Dingler's Journ. 121, 363; Polyt. Centralbl. 1851, S. 1455.

*) Dingler's Journ. 60, 455; Poggend. Handwörterbuch d. Chem. 3, 701; Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterb. 1, 357.

gung des Chlorides durch kohlensaures Kali und Kalkmilch, wobei der Kalk die Kohlensäure des kohlensauren Kalis aufnimmt und das freigewordene Aetzkali das basische Kupferoxychlorid in blaues Kupferoxydhydrat, welches im Gemenge mit kohlensaurem Kalk bleibt, umwandelt. Diese Farbe kommt entweder getrocknet (Cendres bleues en pierres) oder in Teigform (Cendres bleues en pâte) in 3 Nummern in den Handel; die feinste getrocknete Sorte enthielt 67,3 bis 68,5 Kupferoxyd, 22,4 bis 23,6 Kohlensäure, 4,2 bis 5,46 Wasser und 2,44 bis 6,1 Beimengungen.

Kupfersesquioxyd*), Cu_2O_3 mit 72,6 Kupfer und 27,4 Sauerstoff. Durch Behandeln von Kupferoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Kali entsteht eine rothe Auflösung, welche das Kalisalz dieser höheren Oxydationsstufe enthält. Krüger hält dieselbe, welche noch nicht für sich bekannt ist, indem ihre Verbindnng leicht in Kali, Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt, für Kupfersäure, Crum und Fremy für Sesquioxyd.

Kupfersuperoxyd, CuO_2 mit 66,4 Kupfer und 33,6 Sauerstoff. Dasselbe wird nach Thenard beim Behandeln von Kupferoxydhydrat mit sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bei 0° C. als gelbbraunes Pulver erhalten, welches mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd und Kupferoxydsalz giebt.

Schwefelkupfer. Das Kupfer hat zum Schwefel eine große Verwandtschaft und verbindet sich direct damit, in feinzertheiltem Zustande schon beim Zusammenreiben, ferner unter Feuererscheinungen, wenn man Kupferdrehspäne und Schwefelblumen bis zur Rothgluth erhitzt. Es giebt zwei dem Oxyd und Oxydul entsprechende Schwefelverbindungen des Kupfers.

Kupferhemisulfuret (Halbschwefelkupfer), Cu_2S mit 79,87 Kupfer und 20,13 Schwefel, findet sich in der Natur als Kupferglanz (S. 970) und in Verbindung mit elektronegativen Schweflungen, z. B. im Kupferkies (S. 971), Buntkupfererz (S. 970), Fahlerz (S. 971), in Kupferlechen (S. 1010).

Darstellung. Durch Zusammenreiben von 4 Th. feinzertheiltem Kupfer und 1 Th. Schwefel, Einbringen von dünnem Kupferblech in Schwefeldampf, oder Erhitzen von 8 Th. Kupferfeile und 3 Th. Schwefelblumen, durch Glühen von CuS bei Luftabschluß und im Großen durch Glühen von Kupferblech in einem Flammofen, Eintragen von gröblich gepulvertem Schwefel und Verschließen des Registers — entsteht Cu_2S, in letzterem Falle behuf Darstellung von Kupfervitriol, welcher sich nach Wiederherstellung des Zuges bildet. — Erhitzt man feinzertheiltes Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure von etwa 25 Proc. Gehalt und fügt Stangenschwefel hinzu, so überzieht sich dieser nach Stolba (Dingler's Journ. 183, 251) mit einer dunkeln Rinde von Schwefelkupfer.

*) Krüger in Poggend. Ann. 62, 445; Crum in Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 213; Fremy im Pharm. Centralbl. 1845, S. 171.

Eigenschaften. Von schwarzer, ins Blaugraue ziehender Farbe, schwach metallisch glänzend, in dichter Form mit körnigem oder muschligem Bruche, oft säulenartig abgesondert, dimorph und zwar als Kupferglanz rhombisch, künstlich dargestellt (z. B. bei der Kupfervitriolbereitung in obiger Weise, in Schmelzöfen zufällig entstanden) regulär und in letzterem Zustande in manchen Mineralien mit dem ebenfalls dimorphen Schwefelsilber, AgS (nach Anderen Ag_2S), isomorph. Beim Erhitzen unter Luftabschluß (am besten im Wasserstoffstrom) beständig und in diesem Zustande von Rivot, Brunner und H. Rose zur Kupferbestimmung angewendet. Unlöslich in concentrirter Salzsäure, selbst in Siedhitze bei Luftabschluß; bei Luftzutritt unter Schwefelwasserstoffentwicklung theilweise als Chlorür löslich. Kalte Salpetersäure zerlegt dasselbe in Einfachschwefelkupfer und salpetersaures Kupferoxyd, löslich in heißer Salpetersäure und in Königswasser, unlöslich in Schwefelammonium. Chlor wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme sehr langsam darauf ein. Wird durch kohlensaures Kali in Schmelzhitze nicht zersetzt, wohl aber bei Zusatz von Kohle oder Aetzkali, wobei sich ein Theil Kupfer reducirt. 10 Th. Cu_2S mit 7 Th. Salpeter zusammengeschmolzen geben schwefelsaures Kali und metallisches Kupfer. In Schmelzhitze unzerlegbar durch Blei, unvollständig durch Eisen, durch Kupferoxyd zersetzbar in schweflige Säure, Kupferoxydul oder metallisches Kupfer.

In metallurgischer Hinsicht wichtig ist das Verhalten des in Kupfererzen und Kupferlechen vorkommenden Halbschwefelkupfers zu Luft (I. 915. 950), Wasserdampf, Oxyden und Schwefelmetallen, worüber in Percy-Knapp's Metallurgie 1862. I. 250 und in Kerl's metallurgischer Hüttenkunde Belehrung zu finden und wovon bei der Kupfergewinnung (S. 999) mehrfach die Rede gewesen. Verbindet sich in Schmelzhitze mit Schwefelalkalien und anderen Schwefelmetallen zu meist leichtschmelzigen Verbindungen; solche mit Schwefelalkalien durch Wasser ausgelaugt, bleibt unter Lösung derselben Schwefelkupfer zurück.

Anwendung. Zur Darstellung von Kupfervitriol, zur Bestimmung des Kupfers, zur Concentration des Kupfers bei der Kupfergewinnung.

Einfachschwefelkupfer, CuS mit 66,5 Kupfer und 33,5 Schwefel, findet sich in der Natur als Kupferindig (S. 971).

Darstellung. Durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoffs aus sauren oder mittelst Schwefelammoniums aus neutralen oder ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösungen, bei wenig Kupfer in ersterem Falle mit brauner, bei viel mit dunkelbrauner bis fast schwarzer Farbe.

Eigenschaften. Wie bemerkt, von schwarzer oder brauner Farbe, beim Auswaschen der Fällung und auch beim Trocknen leicht oxydirbar, nach letzterem grünlich schwarz erscheinend. Man wirkt der Oxydation beim Auswaschen entgegen durch Decantiren und Anwendung von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser unter möglichstem Luftabschluß bei der Behandlung auf dem Filter. Verwandelt sich beim Glühen unter Luftabschluß (am besten

im Wasserstoffstrom) in Cu_2S. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer Salpetersäure unter Schwefelabscheidung, langsam löslich in heißer Salzsäure, unlöslich in Schwefelsäure, in verdünnten Säuren, Aetzalkalien und alkalischen Sulfiden, in letzteren dagegen etwas löslich, namentlich in Schwefelammonium bei Anwesenheit von Schwefelsalzen des Zinns, Arsens und Antimons; löslich in Cyankalium und doppelt kohlensaurem Kali, unlöslich in Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak.

Das Schwefelkupfer bildet mit Kupferoxyd mehrere Oxysulfurete, ein solches von constanter Zusammensetzung (5 CuS . CuO), wenn man in eine ammoniakalische Kupferlösung bei 75 bis 80° C. eine Schwefelnatriumlösung tröpfelt (Pelouze'sche Kupferprobe, S. 983); bei höherer Temperatur entsteht ein an Kupferoxyd reicherer Niederschlag, bei gewöhnlicher Temperatur reines Schwefelkupfer. Kupferoxyd mit überschüssigem Schwefel zusammengeschmolzen, giebt Schwefelkupfer, schweflige Säure und Spur von schwefelsaurem Kupferoxyd, bei Ueberschuß von Oxyd und nicht zu hoher Temperatur schwefelsaures Kupferoxyd gemengt mit Oxydul.

Anwendung. Hauptsächlich zur Kupferbestimmung; seltener unter dem Namen Oelblau als veilchenblaue Farbe mit Oelen und Firnissen. Diese kann wie folgt bereitet werden: Vorsichtiges Erhitzen von 1 Th. wasserfreiem Kupferoxyd mit 1 Th. Schwefel und $\frac{1}{2}$ Th. Salmiak bis zur Entzündung des Schwefels, wiederholte Behandlung mit Schwefel und Salmiak bis zum Hervortreten einer indigblauen, statt schwarzen Farbe, Ausziehen des überschüssigen Schwefels durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff oder Kochen mit Natronlauge; oder: Zusammenschmelzen von aus Kupfervitriollösung durch Zink gefälltem feinzertheilten Kupfer mit Schwefelleber und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei Schwefelkupfer in kleinen glänzenden bläulichen Krystallen zurückbleibt, welche zerrieben werden; oder: Erhitzen eines Gemenges von $2\frac{1}{2}$ Th. Kupferpulver mit $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelblumen bis zu solcher Temperatur, daß der überschüssige Schwefel nicht abbrennt, sondern sublimirt, und eine sandig trockne Masse von tief dunkelblauer Farbe nach dem Erkalten entsteht, deren Schwefelüberschuß durch Kochen mit Kalilauge entfernt wird. Das Erwärmen unter Schwefelzusatz muß wiederholt werden, wenn die richtige Farbe nicht hervorgetreten ist (Dingler's Journ. 105, 359). — Nach Guibert schützt ein Anstrich mit einem aus Schwefelkupfer, gepulvertem Antimonmetall, Harz, Pech und Terpentinöl zusammengesetzten Firniß sowohl das Holz der Seeschiffe gegen Wurmstich, als auch die eingetauchten Metalltheile vor dem Ansetzen von Mollusken und das Eisen vor Rost.

Kupferchloride. Die Verwandtschaft des Kupfers zum Chlor ist ebenfalls groß und bildet dasselbe damit ein Chlorür und Chlorid.

Kupferchlorür, Cu_2Cl mit 64,16 Kupfer und 35,84 Chlor.

Darstellung. Beim Einbringen eines erhitzten dicken Kupferdrahts in Chlorgas schmilzt unter Erglühen desselben Kupferchlorür herab, desgleichen beim Erhitzen des Drahtes in Chlorwasserstoffgas oder von Kupferchlorid bis auf 200° C. in einer Retorte, wobei unter Chlorverflüchtigung eine braune Flüssigkeit, beim Erkalten fest werdend, von Kupferchlorür zurückbleibt. — Man digerirt Kupferchlorid, Eisenchlorid oder eine mit Salzsäure versetzte Lösung von chromsaurem oder chlorsaurem Kali bei Luftabschluß mit metallischem Kupfer, wobei sich weiße Krystalle von Kupferchlorür, in Salzsäure leicht löslich, absetzen; durch Vermischen von Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür. — Nach Wöhler erfolgt ein krystallinisches Product beim Einleiten von schwefliger Säure in eine gesättigte Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz zu gleichen Aequivalenten und Waschen des ausgeschiedenen tetraedrischen Pulvers durch Decantiren mit schwefliger Säure; beim Waschen mit reinem Wasser wird das Salz erst gelb, dann hellbraun oder violett und in siedendem Wasser lebhaft ziegelroth.

Eigenschaften. Das bei Licht- und Luftabschluß rasch getrocknete krystallinische Kupferchlorür bleibt weiß und färbt sich auch im Sonnenlichte kaum gelb, in feuchtem Zustande aber dem Lichte ausgesetzt wird es alsbald gelb gefärbt, dann grau, schwarz, violett und kupferfarben, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines Oxychlorürs neben Salzsäure. Wegen der Empfindlichkeit gegen das Licht vielleicht für photographische Zwecke verwendbar. Schmelzbar in Dunkelrothglühhitze, bei höherer Temperatur etwas flüchtig, jedoch weniger als Eisenchlorür, im Gasstrom erhitzt flüchtiger (Chloranalyse mit Fahlerzen). Unlöslich in Wasser, Alkohol, in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, löslich in Salzsäure, Ammoniak, Chlorkalium, Chlornatrium, Jodkalium, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natron (Erdmann's Journ. 83, 428), schwefelsaurem Ammoniak; ferner in starker Salpetersäure und in Königswasser rc. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Chlorür in schwefelsaures Kupferoxyd.

Die salzsaure Lösung wirkt kräftig desoxydirend (z. B. auf Eisenoxydsalze, entfärbt frisch gefälltes Berlinerblau, zerlegt Quecksilberchlorid in Chlorür, sowie Goldchlorid, Eisenvitriol fällt daraus Kupfer), oxydirt sich an der Luft rasch höher und wird erst braun, dann grün; eine bei 100° angefertigte etwas concentrirte Lösung läßt bei Zusatz von kaltem Wasser weißes Chlorür fallen. Fügt man zu einer solchen Lösung kochendes Wasser, so scheidet sich orangerothes Oxychlorür ab, welches allmälig beim Erkalten der Lösung weiß wird. Die salzsaure Lösung absorbirt begierig Kohlenoxydgas (S. 1167), wobei sich nach Bertholet eine Verbindung von $Cu_2Cl . CO + 2 HO$ bilden soll, welche schon in mäßiger Wärme unter Entlassung des Gases zersetzt wird. Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung ist farblos, nimmt aber sehr leicht Sauerstoff auf und wird deshalb an der Luft bald blau. Kräftig reducirende Eigenschaften hat auch die Lösung des Kupferchlorürs in Chloralkalien, welche man z. B. auf die Weise erhält, daß man ein Gemisch von Kupferchlorid und Kochsalz mit Kupfer bis zum Farblos-

werden kocht (Winkler's Eisenprobe). Mit Ammoniak läßt sich das Chlorür auf trocknem und nassem Wege vereinigen und giebt damit eine Reihe verschiedener Verbindungen (Erdmann's Journ. 86, 414).

Anwendung. Für chemische Zwecke, z. B. zur Darstellung von reinem Kohlenoxydgas, als Reductionsmittel (bei Winkler's Eisenprobe ꝛc.), zur Absorption von Kohlenoxydgas aus Gasgemengen ꝛc. Die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron eignet sich besonders dazu, bei Collegienversuchen die Reactionen des Kupferoxyduls zu zeigen.

Kupferchlorid, CuCl mit 47,23 Kupfer und 52,77 Chlor.

Darstellung. Man löst Kupferoxyd, kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat in Salzsäure oder metallisches Kupfer in Königswasser, dampft zur Entfernung der Salpetersäure ab und nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Auch beim Benetzen von metallischem Kupfer mit concentrirter Salzsäure unter Luftzutritt entsteht Chlorid. Mit Kochsalzlösung (112,5 Th. Kochsalz) setzt sich Kupfervitriol (111 Th.) in Kupferchlorid und Glaubersalz um, welches letztere beim Verdunsten der Lösung in gewöhnlicher Temperatur zuerst, dann überschüssiges Kochsalz auskrystallisirt und zuletzt wasserhaltiges Kupferchlorid in Krystallen anschießt. Auch entsteht Kupferchlorid als braune amorphe Masse, wenn man dünne Kupferblättchen oder pulverförmiges Kupfer, auch Kupferchlorür in einer Glasröhre erhitzt, durch welche trocknes Chlorgas geleitet wird. Das Kupfer verbrennt dabei mit grünlichem Lichte.

Eigenschaften. Aus concentrirten schön grünen Kupferchloridlösungen, welche beim starken Verdünnen blau werden, schießen beim langsamen Verdampfen grüne rhombische Krystalle von CuCl + 2 HO an, welche beim Erhitzen erst das Wasser abgeben und dann sich in eine braune Masse von wasserfreiem Chlorid verwandeln; dieses geht in höherer Temperatur in Chlorür und Chlorid, bei Zuführung von Wasserdampf in Oxyd über. Geschieht das Verdunsten der Lösung nahezu bei 100° C. rasch, so findet schon eine theilweise Zersetzung des Chlorides Statt. Durch Zusatz concentrirter Salzsäure zu einer grünen Lösung färbt sich dieselbe in Folge einer Wasserentziehung gelb. Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sowie in Lösungen von Chlorammonium und Chlornatrium. Die bei 12,5° gesättigte wäßrige Lösung enthält 38,9 Proc. Kupferchlorid. Nachstehende Tabelle von Hassenfratz zeigt das Verhältniß zwischen specifischem Gewicht und Procentgehalt einer wäßrigen Lösung bei 12,5°:

Spec. Gew.	Gehalt.	Spec. Gew.	Gehalt.
1,0100	2 Proc.	1,1239	22 Proc.
1,0206	4	1,1369	24
1,0311	6	1,1499	26
1,0425	8	1,1629	28
1,0540	10	1,1760	30
1,0653	12	1,1904	32
1,0767	14	1,2080	34
1,0881	16	1,2273	36
1,0995	18	1,2466	38
1,1110	20		

Anwendung. Zu Roheisenanalysen (II. 476); als sympathetische Dinte, indem Schriftzüge damit auf dem Papier unsichtbar sind, beim Erwärmen desselben aber gelb erscheinen; zur Erzeugung grüner Weingeistflammen, wenn man die alkoholische Lösung auf Baumwolle gießt; zur Chlorentwicklung, nach Laurent's Vorschlag durch Erhitzen mit der Hälfte Säure, worauf man das entstandene Chlorür, mit Salzsäure befeuchtet, behuf Chloridbildung etwa 12 Stunden an der Luft stehen läßt (Dingler's Journ. 162, 448).

Kupferoxychloride (basische Kupferchloride). Das Kupferchlorid verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Kupferoxyd und kommt als dreibasisches Chlorid, 3 CuO . CuCl + 4 HO als Mineral (Atakamit, Salzkupfererz) vor.

Darstellung. Solche Verbindungen entstehen durch Digestion von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat, Stehenlassen von feuchtem Kupferchlorür an der Luft oder unvollständige Zersetzung des Kupferchlorids durch Alkalilauge. Fabrikmäßig läßt sich das dreibasische grüne Chlorid auf folgende Weise darstellen: Man mengt behuf Bildung von Kupferchlorid 112,5 Th. Kochsalz und 111 Kil. Kupfervitriol mit Wasser zu einem dicken Brei zusammen, schichtet denselben in großen Kästen aus Eichenholz ohne Nägel (Oxydirkästen) in 1/2 Zoll dicken Lagen mit abgebeizten quadratzollgroßen Kupferblechstücken (112,5 Th.), läßt die Gemengtheile in einem feuchten Raume längere Zeit auf einander einwirken und schaufelt sie alle zwei Tage um, wobei sich zunächst Kupferchlorür bildet, welches durch Sauerstoffaufnahme in blaßgrünes Oxychlorid übergeht. Damit kein Chlorür in der Masse bleibt, läßt man das feuchte Gemenge zuweilen vor der jedesmaligen Umarbeitung trocken werden, wobei dann an die Stelle des verdunstenden Wassers Luft tritt. Nach 3 bis 5 Monaten wird die Masse mit geringen Mengen Wasser in einem Schlämmbottich zu einem feinen Schlamm verarbeitet, aus welchem man das noch vorhandene metallische Kupfer trennt, auf einem Filter die Glaubersalzlauge durch Auswaschen entfernt, und der Rückstand nochmals zur Zerstörung aller Klümpchen in einem Bottich durchgearbeitet. — Oder: 50 Th. feinzerschnittenes Kupferblech mengt man mit 30 Th. Kochsalz, welches zuvor mit 15 Th. mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure benetzt ist. Die durch Schwefelsäure frei gemachte Salzsäure verwandelt bei dem Luftzutritt einen Theil Kupfer in Chlorid, welches durch einen anderen Theil Kupfer zu Chlorür reducirt wird. Dieses geht dann an der Luft in Oxychlorid über. — Nach Casselmann entsteht ein aus 2 (3 CuO . CuCl) + 7 HO bestehendes Salz durch Versetzen heißer Lösungen von verdünntem Kupferchlorid und essigsaurem Natron (Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 24).

Eigenschaften. Blaßgrün, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Säuren; beim Erhitzen in wasserfreies braunschwarzes basisches Salz übergehend, welches durch Wasseraufnahme wieder grün wird.

Anwendung. Kam früher als eine Sorte Braunschweigergrün ($3 CuO . CuCl + 4 HO$) in den Handel; dient hauptsächlich zur Darstellung von Bremerblau (Bremergrün).

Bromkupfer kommt als Bromür, $Cu_2 Br$ und Bromid, $CuBr$, vor von ähnlichen Eigenschaften, wie die Chlorverbindungen. Ersteres, ein weißes Pulver, ist schmelzbar, bei erhöhter Temperatur flüchtig, unlöslich in Wasser, in verdünnter Essigsäure und in concentrirter Schwefelsäure, dagegen löslich in Ammoniak und Salzsäure und durch Salpetersäure zersetzbar. Am Lichte sich bläuend und dann schwieriger löslich in unterschwefligsaurem Natron und Chlornatrium, als die unveränderte Verbindung. Das Bromid giebt eine smaragdgrüne Lösung, welche sich beim Abdampfen und Zusatz concentrirter Schwefelsäure in Folge der Wasserentziehung braun färbt; durch die Hitze zerlegbar.

Kupferjodür, $Cu_2 J$ mit 33,3 Kupfer und 66,7 Jod.

Darstellung. Eine der Wirkung von dampfförmigem oder gelöstem Jod ausgesetzte Kupferplatte bedeckt sich mit weißem krystallinischen Kupferjodür. Jodkalium fällt aus Kupferoxydul- und Oxydlösungen aus letzteren neben freiem Jod ($2 (CuO . SO_3) + 2 KJ = 2 (KO . SO_3) + Cu_2 J + J$) weißes Kupferjodür. Aus letzterer Reaction geht hervor, daß sich kein Kupferjodid bilden kann. Mischt man dem Kupferoxydsalz, z. B. Kupfervitriol, schweflige Säure bei, so scheidet sich kein Jod ab, denn $2 (CuO . SO_3) + SO_2 + KJ = KO . 3 SO_3 + Cu_2 J$. Aehnlich wie schweflige Säure wirkt der Jodabscheidung eine Beimischung von $2^1/_4$ Th. Eisenvitriol zu 1 Th. Kupfervitriol entgegen, $2 (CuO . SO_3) + 2 (FeO . SO_3) + KJ = KO . SO_3 + Fe_2 O_3 . 3 SO_3 + Cu_2 J$.

Eigenschaften. Weißes oder grauweißes Pulver, bei erhöhter Temperatur schmelzbar und wenig flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Jodkalium; die farblose ammoniakalische Lösung wird an der Luft blau. Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure schwer löslich und beim Erkalten und Hinzufügen von Wasser Kupferjodür abscheidbar. Salpetersäure verwandelt dasselbe unter Verflüchtigung von Jod in salpetersaures Kupferoxyd, sowie Schwefelsäure beim Erhitzen ebenfalls in Oxydsalz unter Joddampfentwicklung. Mit Braunstein erhitzt, entstehen Kupferoxyd und Joddämpfe. Am Lichte weniger veränderlich, als das Chlorür und Bromür. Färbt Löthrohr- und Weingeistflamme schön grün.

Anwendung. Zur quantitativen Bestimmung des Jods.

Cyankupfer. Es giebt ein Cyanür und Cyanid. Das Kupfercyanür, $Cu_2 Cy$, entsteht beim Uebergießen von Kupferoxydulhydrat mit Blausäure oder bei Zusatz von Blausäure zu einem mit schwefliger Säure vermischten Kupferoxydsalz in dicken käsigen Flocken. Schmelzbar, unlöslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, löslich in Salzsäure unter Wiederabscheidung durch Wasser, löslich in Ammoniak und vielen Ammoniaksalzen, namentlich in alkalischen Cyaniden, zu Doppelsalzen, aus denen Säuren das Cyanür ausscheiden, dagegen Eisen, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium das Kupfer nicht fällen. — Das Kupfercyanid, $CuCy$, ist wenig beständig und verwandelt sich, z. B. aus einem neutralen Kupferoxydsalz durch Blausäure oder Cyankalium als gelber Niederschlag abgeschieden, rasch unter Cyanentwicklung in grüne glänzende Krystallkörner von Cyanür-Cyanid, $Cu_2 Cy . CuCy + 5 HO$, welches mit schwefliger Säure übergossen in Cyanür übergeht. Je nachdem man das Cyankalium zum Kupferoxydsalz setzt oder umgekehrt, entstehen verschiedene Verbindungen (Chem. Centralbl. 1864, 571; Liebig's Jahresber. 1865, 291). Beim Glühen im Wasserstoffstrom verliert das Cyankupfer seinen Kohlenstoff und Stickstoff nicht völlig, sondern erst durch wiederholte Oxydation im Sauerstoff- und Reduction im Wasserstoffstrome.

Kupferrhodanür (Kupfersulfocyanür), $Cu_2 C_2 NS_2$, ein weißes körniges unlösliches Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, löslich in Ammoniak, durch Kali unter Abscheidung von Oxydulhydrat zersetzbar. Rivot benutzt diese Verbindung zur Kupferbestimmung in der Weise, daß man in die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie verdünnte Kupferoxydlösung bei etwa 70° C. eine halbe Stunde lang schweflige Säure leitet und aus der Lösung bei 55 bis 60° Wärme durch allmäligen Zusatz von verdünnter Schwefelcyankaliumlösung Kupferrhodanür niederschlägt, wobei die meisten anderen Metalle nicht mit gefällt werden. Der abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit dem gleichen Volum Schwefel 8 bis 10 Minuten lang bis zur Dunkelrothgluth bei Luftabschluß erhitzt und das Kupfer als $Cu_2 S$ verwogen. Beim Erhitzen für sich in einem Wasserstoffstrom verwandelt sich das Kupferrhodanür in metallisches Kupfer und Schwefelkupfer, je nach der angewendeten Temperatur in wechselnden Verhältnissen.

Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuO . SO_3$ oder $CuSO_4$ mit 49,83 Kupferoxyd und 50,17 Schwefelsäure, und im wasserhaltigen krystallisirten Zustande als Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol), $CuO . SO_3 + 5 HO$ mit 31,85 Kupferoxyd (25,4 Kupfer), 32,07 Schwefelsäure und 36,08 Wasser. Findet sich als secundäres Erzeugniß in Gruben, entweder krystallisirt, oder stalaktitisch oder in Grubenwässern (S. 976).

Geschichtliches. Aeltere Angaben über Kupfervitriol können sich ebenso gut auf Eisenvitriol und gemischten Vitriol beziehen. Galenus erkannte seine Bestandtheile. Zu seiner Darstellung erhitzte van Helmont (1644) Kupfer und Schwefel und laugte mit Wasser aus; Glauber (1648) kochte Kupfer mit Schwefelsäure.

Darstellung. Diese kann nach folgenden Methoden geschehen:

1) Auflösen von Kupfer in concentrirter

Schwefelsäure. Kupfer löst sich in concentrirter oder mit der Hälfte Wasser verdünnter Schwefelsäure nur in der Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure auf, wobei aber nach Barruel (Berzelius' Jahresber. 15, 155) und Maumené (Erdmann's Journ. 40, 104) noch folgende Nebenreactionen stattfinden: Bei der ersten Einwirkung der Säure entsteht ein hellbrauner Niederschlag von Cu_2S, welcher bald in schwarzes $2\,Cu_2S\,.\,CuO$, dann in $2\,CuS\,.\,CuO$ und zuletzt in $CuS\,.\,CuO$ übergeht. Filtrirt man nach dem Verdünnen mit Wasser und Erhitzen den Niederschlag ab, läßt das eingedampfte Filtrat krystallisiren, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und löst 1 Th. der Krystalle in 10 Th. Wasser, so erhält man eine als chemisches Reagens passende Flüssigkeit. Auf diese Weise erhält man zuweilen Kupfervitriol bei Behandlung Gold und Silber enthaltender Kupfer, welche, wie z. B. zu Septèmes*) in Frankreich, granulirt und mit dem $2^1/_2$- bis 3-Fachen 50-grädiger Schwefelsäure in eisernen Kesseln erhitzt werden. Die mit der schwefligen Säure übergehende Schwefelsäure wird condensirt und nach gehöriger Concentration wieder benutzt. Nach dem Erkalten bis 30° wird die Masse in kochendes Wasser gethan, umgerührt, klären gelassen, die silber- und kupferhaltige Lauge von etwa 17° B. vom Gold abgezogen, durch Platten von silberhaltigem Kupfer das Silber ausgefällt, die 24-grädige Kupfervitriollauge krystallisiren gelassen und die saure Mutterlauge wieder zur Auflösung von Kupfer verwendet.

2) Auflösen von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure.

a) Feinzertheiltes Kupfer (Granalien, Blechschnitzel, Drehspäne) mit verdünnter erwärmter Schwefelsäure bei Luftzutritt benetzt, verwandelt sich in schwefelsaures Kupferoxyd. Dieses Verfahren ist ökonomischer als das vorige, weil keine Schwefelsäure als schweflige Säure verloren geht, und läßt sich in hölzernen Gefäßen, bei Anwendung von Wasserdampf als Wärmequelle, bequemer ausführen. Dasselbe wurde im Großen zuerst im Mansfeldischen von Böttger angewendet zur Gewinnung eines Nickelgehalts aus nickelhaltigem Kupfer, indem dasselbe granulirt, auf terrassenförmig unter einander gestellte Bleipfannen gebracht und zunächst in der oberen Pfanne mit heißer Kammersäure übergossen wurde. Diese ließ man nach 2 Stunden auf die nächste Pfanne ab u. s. f., bis sie sich mit dem gebildeten Kupfer- und Nickeloxyd gesättigt. Aus der durch Eindampfen auf 40 bis 42° B. concentrirten Lauge schießt beim Abkühlen zuerst Kupfervitriol an, während die Mutterlauge auf Kupfernickelvitriol weiter benutzt wird, den man nach dem Calciniren auf eine Nickelkupferlegirung verschmolz. (S. Näheres beim Nickel.) Die Unvollkommenheiten, welche die Entsilberung der Unterharzer gold- und silberhaltigen Schwarzkupfer aus den Rammelsberger Erzen durch Blei (Saigerung, s. Silber) zeigte, gab Veranlassung zur Einführung der Kupferentsilberung mittelst verdünnter Schwefelsäure zu Oker auf Grund der im Mansfeldischen beobachteten Thatsachen, nur wendete man vollkommnere Apparate an.

*) Kerl, Metallurg. Hüttenkunde. 1865, IV. 418.

Das Verfahren zu Oker*) ist folgendes:

Das vier- bis sechslöthige Kupfer wird granulirt und die Granalien 2 Fuß 4 Zoll hoch in den Laugebütten *d* (Fig. 1102 bis 1104) von 4 Fuß Höhe, 3 Fuß oberem und $3^1/_2$ Fuß unterem Durchmesser aufgestürzt, nachdem auf deren Losboden etwa 4 Zoll hoch gröbere Kupferstücke gelegt worden sind. Aus dem mit Blei ausgeschlagenen Gefäße *c* von 5 Fuß Länge, $4^1/_2$ Fuß Höhe und 5 Fuß Breite wird mittelst Wasserdampfs erwärmte verdünnte Schwefelsäure durch einen am Ende mit Brausevorrichtung versehenen Bleiheber über die Granalien in *d* vertheilt. Beim Durchdringen derselben oxydirt und löst sich das Kupfer, die erzeugte Kupfervitriollösung nebst dem mit fortgerissenen feinzertheilten Silber fließt durch einen Hahn im Fasse *d* in die mit Blei ausgeschlagene 130 Fuß lange, 2 Fuß breite und $1^1/_2$ Fuß tiefe Grabentour *e*, worin sich beim Erkalten der Lauge eine große Quantität Kupfervitriol und Silberschlamm absetzt. Die saure

Fig. 1102.

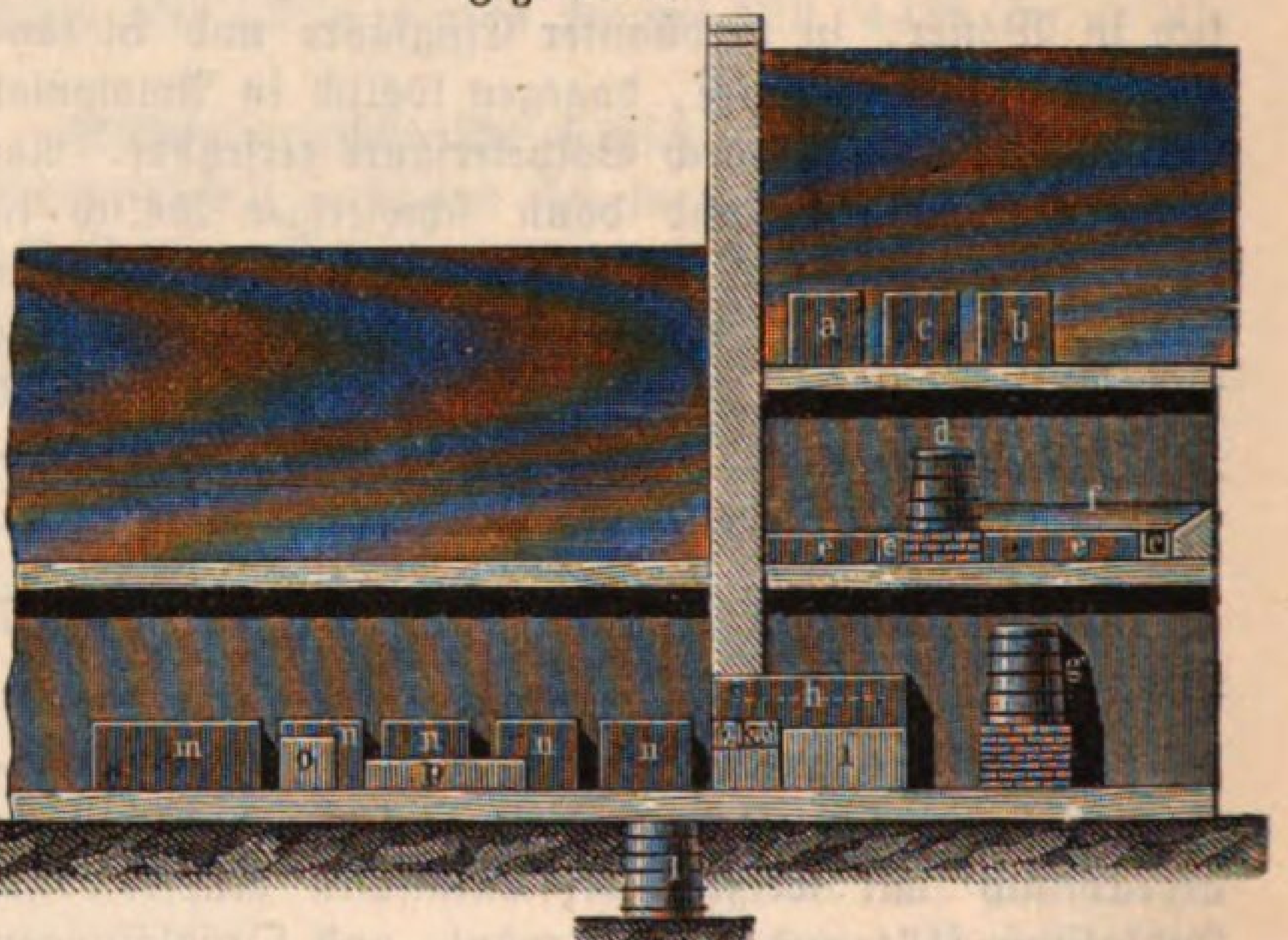


Fig. 1103.

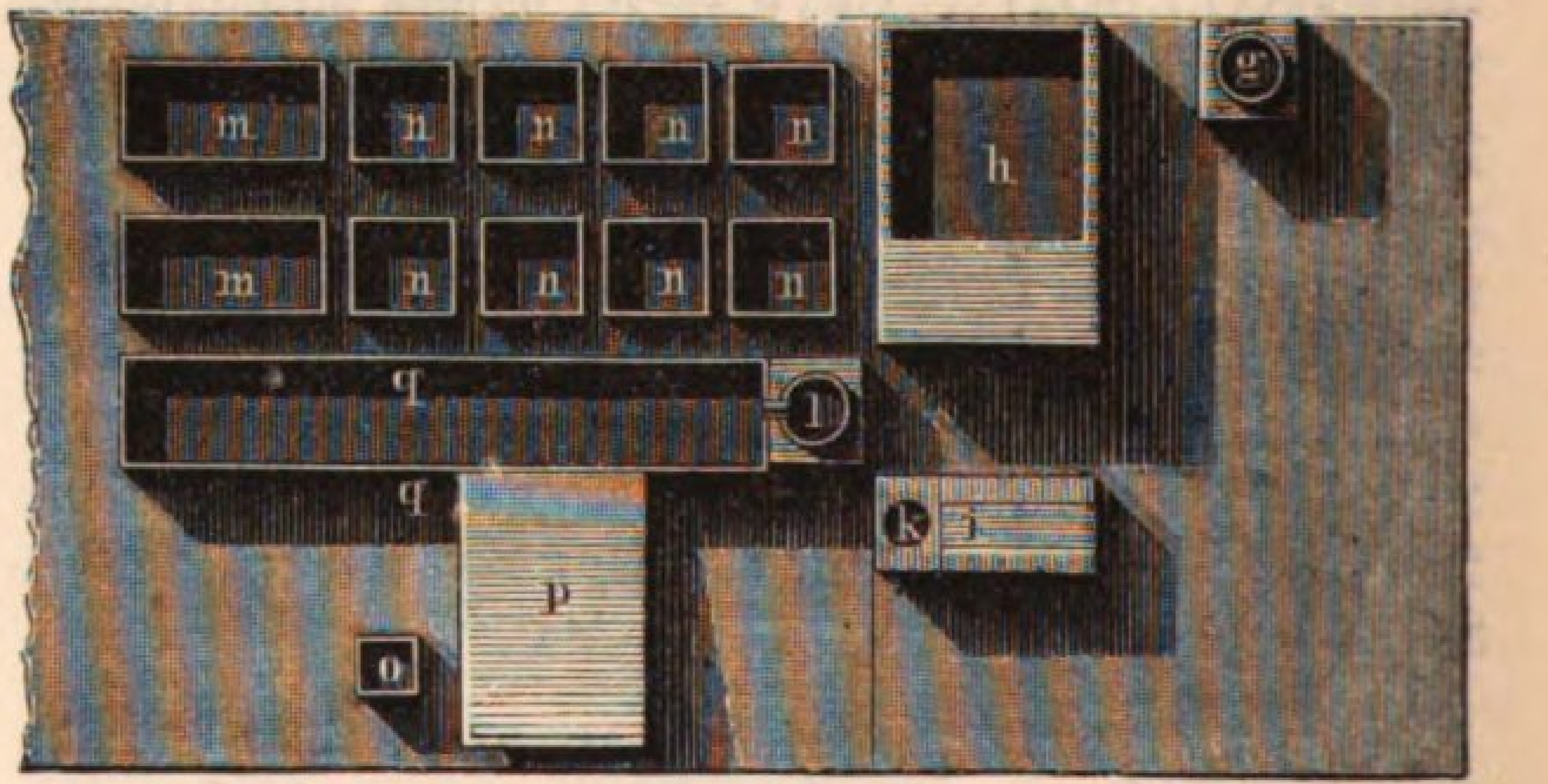
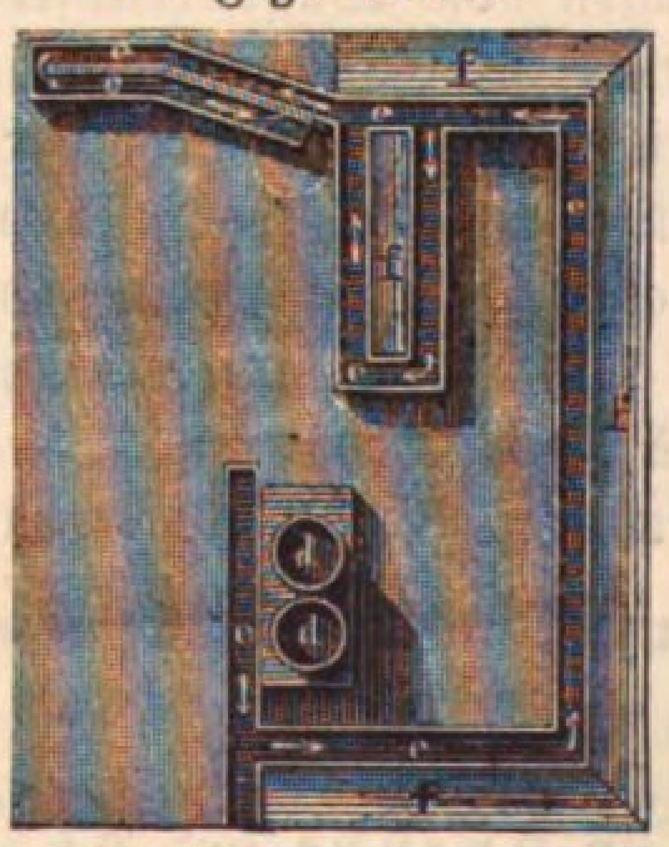


Fig. 1104.



*) Kerl, Rammelsberger Hüttenprocesse 1861. Zusätze S. 45; Ders., Metallurg. Hüttenk. 1865, IV. 314.

Mutterlauge gelangt durch einen Bleitrichter in das dicht verschlossene Faß *g* von 6 Fuß Höhe, 4 Fuß unterem und $3^1/_2$ Fuß oberem Durchmesser, von wo sie durch einen auf die Oberfläche derselben geleiteten Dampfstrahl in das Faß *c* in die Höhe gedrückt und abermals zur Lösung von Kupfer verwendet wird. Der auskrystallisirte Vitriol nebst dem Silberschlamm wird aus *e* auf die schräge Bühne *f* ausgeschlagen, durch Aufgießen von Wasser die anhängende saure Lauge ausgewaschen, der gewaschene Vitriol in der Siedepfanne *h* von 10 Fuß Länge und Breite und 2 Fuß Tiefe wieder in möglichst wenig Wasser aufgelöst und nach einiger Abkühlung vorsichtig von dem zu Boden gegangenen Silberschlamm mittelst eines Hebers in die Krystallisirkästen *m* von 4 Fuß Höhe, 12 Fuß Länge und 6 Fuß Breite und *n* von 4 Fuß Höhe, 5 Fuß Länge und 6 Fuß Breite zur Krystallisation abgelassen. Nach etwa 14 Tagen ist die Krystallisation beendigt, worauf man mittelst eines Hebers die Mutterlauge in das Gerenne *q* von 4 Fuß Breite und 6 Zoll Tiefe überzieht und in das Druckfaß *l* leitet, von wo dieselbe durch Dampf in die Pfanne *h* zurückgedrückt wird, um zur Auflösung neuer Quantitäten von Kupfervitriol zu dienen. Die Krystalle werden in dem 4 Fuß breiten, $3^1/_2$ Fuß hohen und 3 Fuß langen Waschkasten *o* durch Waschen mit aus *a* herbeigeführtem Wasser von anhaftender saurer Mutterlauge befreit und das Waschwasser in dem Gerenne *q* dem Druckfasse *l* zugeführt. Die gewaschenen Krystalle schlägt man auf die 10 Fuß lange und 13 Fuß breite geneigte Bühne *p*, von wo das abtropfende Waschwasser in *q* gelangt, und trocknet sie dann auf Stellagen durch künstliche Wärme. *i* Dampfkessel. *k* Vorwärmkessel.

Der silberhaltige Rückstand aus der Vitriolpfanne *h*, welcher einen nicht unbedeutenden Goldgehalt besitzt und im Centner 3 bis 5 Mark Silber enthält, wird in ein Reservoir abgelassen, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann durch Verbleiung auf Silber weiter verarbeitet, nachdem sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat.

Von einem Sud erfolgen 12 Ctnr. große und 2 Ctnr. feine Krystalle, sowie 2 Ctnr. Bodengut.

Im Jahre 1865 betrug die gesammte Kupfervitriolproduction am Unterharze 8112 Zollcentner im Werthe von 73005 Thlr. 1 Ctnr. Kupfer giebt etwa 4 Ctnr. Kupfervitriol, nach Werlisch von nachstehender Zusammensetzung:

	Große Krystalle.	Kleine Krystalle.
Kupferoxyd	30,595	31,881
Schwefelsäure	34,335	34,311
Wasser	35,727	35,868
Zink	Spur	Spur
Eisen	Spur	Spur

Die Okersche Kupfervitriolfabrik hat der neuerdings zur Altenauer Hütte*) auf dem Oberharze angelegten zum Muster gedient.

Normandy empfiehlt folgendes Verfahren: Drei terrassenförmig unter einander aufgestellte hölzerne Kufen von 6 Fuß Höhe, 16 Zoll unterem und 1 Fuß oberem Durchmesser werden mit etwa $^1/_8$ Zoll dicken Kupferschnitzeln möglichst dicht gefüllt und auf dieselben Schwefelsäure von 10 bis 12° B., bis 40° C. erwärmt, aus einem bleiernen Kessel geleitet. Dieselbe fällt aus einem Glashahn auf eine über der obersten Kufe angebrachte bleierne Schale mit zahlreichen Löchern, welche mit Glasstiften versehen sind, um die Säure gleichmäßiger zu vertheilen. Damit der Vitriol in den Kufen nicht auskrystallisirt, ist das Zimmer, worin sie stehen, durch die von der Abdampfpfanne abziehende Wärme auf 45 bis 50° C. geheizt. Alle 24 Stunden stößt man die Kupferschnitzeln mittelst einer Kupferstange zusammen, giebt frisches Kupfer nach und regulirt den Säurezufluß so, daß 300 bis 400 Liter davon in 24 Stunden verbraucht werden.

Die aus der letzten Kufe abfließende Kupfervitriollösung von 20 bis 30° B. wird in einer bleiernen Pfanne auf 36° B. abgedampft, worauf man sie in einem Kessel von Kupferblech oder in einem bleiernen oder hölzernen Gefäß krystallisiren läßt. Die erfolgenden gröberen Krystalle sind Handelswaare, kleinere Stücke und Bodengut krystallisirt man nochmals um. Die Mutterlauge von 25 bis 26° B. dampft man auf 36° B. ab und läßt krystallisiren, die zweite Mutterlauge von 30 bis 32° B. dient zum Auflösen des Kupfers im Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure.

b) Verdünnte Schwefelsäure löst Kupfer bei Zusatz von Salpetersäure in gelinder Wärme und man erhält nach Anthon aus der gekochten Lösung einen salpetersäurefreien Vitriol.

3) Rösten von Schwefelkupfer. Schwefelkupfer und zwar natürlich vorkommendes (Kupferglanz, Kupferkies) oder künstlich bereitetes (aus Schwefel und Kupfer, Kupfersteine) verwandelt sich beim vorsichtigen Rösten (I. 915) in schwefelsaures Kupferoxyd, welches sich durch Wasser auslaugen läßt, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur in Kupferoxyd und schwefelsaure Dämpfe oder basische Salze. Es ist deshalb zweckmäßig, da man die Temperatur nicht in der Gewalt hat, dem Lösewasser beim Auslaugen des Röstguts Schwefelsäure zuzusetzen. Bei einem Schwefeleisengehalte des Schwefelkupfers (Kupferkies, Kupferstein) geht Schwefeleisen (I. 914. 948) früher als letzteres in schwefelsaures Salz über und zersetzt sich bei niedrigerer Temperatur in basisches Salz oder Eisenoxyd und schwefelsauren Dampf, so daß beim Auslaugen mit Wasser oder verdünnter Säure eine eisenarme Kupferlösung erfolgt, welche bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol giebt, zuletzt aber eisenreicheren (schwarzer Vitriol). Man fällt deshalb aus den letzten Mutterlaugen das Kupfer durch Eisen aus, verwandelt dasselbe durch Calciniren in Oxyd und sättigt damit Schwefelsäure. Das Rösten des Schwefelkupfers geschieht am besten im Flammofen, weil man darin die Temperatur mehr in Gewalt hat, und nimmt von Zeit zu Zeit Laugeproben.

Folgende Beispiele zeigen die Verwendung des Schwefelkupfers in verschiedener Gestalt:

a) Künstliches Schwefelkupfer wird dadurch erhalten, daß man altes Kupferblech, Kupferasche 2c. in einem Flammofen, dem Mennigebrennofen (I. 976)

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, S. 252.

ähnlich, glühend macht, bei abgestelltem Zuge etwa 1/6 des Kupfergewichts gröblich gepulverten Schwefel aufstreut, wobei sich Cu_2S bildet, welches aus dem Ofen genommen wird. Hat sich eine größere Masse davon angesammelt, so wird dieselbe in zerkleintem und gesiebtem Zustande etwa 5 bis 6 Stunden bei dunkler Rothgluth in demselben Flammofen abgeröstet, wobei das Halbschwefelkupfer in neutrales und basisches schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferoxyd übergeht, welche man mit verdünnter Schwefelsäure auflöst und dann den Vitriol zum Krystallisiren bringt, nachdem die geklärte Lösung nöthigenfalls abgedampft. Der kupferhaltige Rückstand wird im Flammofen abermals mit Schwefel behandelt. Hat sich beim Rösten auch schwefelsaures Kupferoxydul gebildet, so kann dasselbe in den Lösegefäßen unter Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Kupfer abscheiden. — In ganz ähnlicher Weise wie das künstlich bereitete Schwefelkupfer läßt sich durch Schwefelwasserstoff im Großen gefälltes Schwefelkupfer (S. 1042) benutzen.

b) Kupferstein, am besten mehrmals concentrirter und möglichst eisenarmer, wird z. B. mit 57 bis 58 Proc. Kupfergehalt zu Ducktown in Ost-Tennessee (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1865, S. 249) gewalzt, durch ein Sieb mit 5 Mill. weiten Maschen geworfen und in einem doppelheerdigen kreisrunden Parkes'schen Flammofen von 11 Fuß Heerddurchmesser bei gußeiserner Krählvorrichtung mit einem sechszinkigen Doppelflügel auf dem oberen Heerd geröstet, während im unteren Heerde Arbeiter krählen. Drei Füchse führen der Feuerbrücke gegenüber die Feuergase von dem unteren auf den oberen Heerd, von wo sie durch mehrere Oeffnungen in einen zum Schornstein führenden Canal gelangen. Man giebt Chargen von 28 Ctnr. Stein durch vier verschließbare Oeffnungen im Gewölbe in den oberen Heerd, wo das Röstgut von den Feuergasen und der schwefligen Säure des unteren Heerdes getroffen und oxydirt wird, während man auf letzterem eine andere Post zur Schmelzung, nicht zur Kupfervitriolbildung fertig röstet. Durch aufmerksame Steigerung der Temperatur und öfters genommene Laugeproben ergiebt sich bald die Zeit, während welcher das Eisensulfat zersetzt ist und sich hauptsächlich Kupfersulfat gebildet hat. Das Röstgut bleibt 17 bis 18 Stunden im oberen Heerd und gelangt dann zur mehrstündigen Abkühlung durch einen Canal in ein Gewölbe unter dem Ofen; 3 bis 4 Stunden nach jedem Chargiren am Morgen beginnt die Masse roth zu glühen, dann wird, wie später angegeben, Wasserdampf zugeführt und die Temperatur noch 12 Stunden auf gleichem Grade erhalten. Die 48 Stunden auf dem unteren Heerd bleibende Post wird bei höherer Temperatur alle halbe Stunden durch vier Arbeitsöffnungen umgekrählt. Das Röstgut vom oberen Heerd wird in hölzernen, nach unten spitz zulaufenden Kästen mit doppeltem Boden, der obere durchlöcherte mit Stroh und Säcken belegt, ausgelaugt. Die von Zeit zu Zeit abgezapfte Lauge von 24 bis 27° B. wird durch Wiederaufgießen auf 30° B. = 1,2605 spec. Gew. und in kühlen Nächten zur Krystallisation gebracht. Großentheils wurde sie jedoch zuvor in einem hölzernen 6 Fuß langen, 3 Fuß breiten und 3 1/2 Zoll tiefen Kasten aus 3-zölligen Eichenbrettern eingedampft, indem derselbe in dem Rauhgemäuer eines Halbhohofens eingemauert und mit seitlicher Feuerung versehen war, welche die Flamme über den Flüssigkeitsspiegel des mit einem Gewölbe versehenen Holzkastens entließ. In dem Grad, als Wasser verdampft wurde, floß Lauge zu. Die Röstung wurde beschleunigt und man erhielt eine gleich hinreichend concentrirte Lauge von 33 bis 35° B., als man durch die hohlen Arme des Krählapparats Wasserdampf aufs Röstgut ausströmen ließ. Aus der Mutterlauge wurde ein unreinerer eisenhaltigerer Vitriol dargestellt. Eine Röstcharge täglich giebt etwa 300 Pfd. Kupfervitriol, welcher in der Mutterlauge gewaschen, auf geneigten Stellagen getrocknet und verpackt wird. Ein schöneres Product wurde erhalten, als man sich zum Eindampfen der Lauge eines kupfernen Kessels, statt des hölzernen Kastens bediente. Der Kupfervitriol erster (a) und zweiter Qualität (b) enthielt:

	a.	b.
Kupferoxyd	31,2	17,6
Eisenoxydul	Spr.	12,0
Schwefelsäure	31,6	32,2
Wasser	36,5	39,0

Die Kosten an Arbeitslöhnen und Material betrugen pro Pfd. 2 Cents.

Nach Bischoff's Methode wird gehörig zerkleinter Stein bei gelinder Rothgluth in einem Muffelofen geröstet, das Röstgut mit Wasser extrahirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.

4) Auflösen von oxydirtem Kupfer in Schwefelsäure. Die hierher gehörigen Methoden weichen je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials ab. Als solches kommt zur Verwendung:

a) Kupferoxyd, durch Glühen von metallischem Kupfer (Blechabfälle, Cementkupfer) bei allmälig gesteigerter Temperatur in einem Flammofen erhalten oder als Kupferhammerschlag. Man rührt das zerkleinte Material in einer mit Blei überzogenen Holzbütte oder Bleipfanne am besten unter Zuführung von Wasserdampf mit verdünnter Schwefelsäure um, läßt klären und zieht dann die klare gesättigte Lauge zur Krystallisation ab, nachdem sie nöthigenfalls noch in einer Bleipfanne concentrirt. Der noch metallisches Kupfer enthaltende Rückstand wird wieder geglüht und in Säure gelöst.

So gaben z. B. 5 1/2 Ctnr. Kupferhammerschlag mit 685 Pfd. Schwefelsäure von 1,700 Dichtigkeit, welche mit der hinreichenden Quantität Wasser verdünnt worden war, 5 Ctnr. 80 Pfd. Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd nebst 122 Gallonen Mutterlauge von 1,180 spec. Gew. und 160 Gallonen von 1,100 Dichtigkeit. Durch Behandlung eines Antheils jener Flüssigkeiten fand man, daß das Gesammtgewicht des erzeugten schwefelsauren Kupferoxyds 124 Proc. entsprach und daß zu ihrer Erzeugung nur 350 Pfd. Hammerschlag nutzbar gemacht worden waren.

Bei einem anderen Versuche, bei welchem 7 Ctnr. Kupferhammerschlag genommen und 800 Pfd. concentrirte Schwefelsäure von 1,700 spec. Gew. nebst einer hinreichenden Quantität Wasser hinzugesetzt wurden, sind

7 Ctnr. 42 Pfd. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd nebst 138 Gallonen Mutterlauge von 1,176 spec. Gew. und 116 Gallonen von 1,080 spec. Gew. erhalten, welche beide zusammen 825 Pfd. Salz in Lösung hielten, so daß die Gesammtmenge 1651 Pfd. Salz ausmachte, während 2 Ctnr. 102 Pfd. Kupferhammerschlag unangegriffen blieben. Zuweilen wird auch Messingabfall zur Darstellung von schwefelsaurem Kupferoxyd benutzt, aber das auf diese Weise erzielte Product ist nicht von guter Qualität, da das Messing und andere Legirungen der Einwirkung von Säure unterworfen sind und daher natürlich schwefelsaure Salze von Zink, Eisen und anderen Basen als Unreinigkeiten vorhanden sein werden.

Silber- und goldhaltige Kupfer hat man wohl im zerkleinten Zustande zur Abscheidung der edlen Metalle wiederholt in einem Flammofen geglüht und das gebildete Kupferoxyd jedesmal mit verdünnter Schwefelsäure weggelöst; dieser umständliche Proceß ist indeß verlassen, seitdem man das Kupfer bei Luftzutritt in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen versteht (S. 1183).

b) Todtgeröstete Kupfersteine werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich das Kupferoxyd leicht, dagegen das geglühte Eisenoxyd sehr schwierig und antimonsaure Metalloxyde fast gar nicht auflösen. Dieses Verfahren kommt hauptsächlich zur Anwendung, wenn man aus solchen Steinen einen Silber- und Goldgehalt gewinnen will, welcher im Rückstande bleibt und sich aus demselben, z. B. durch Schmelzen mit Blei, ausziehen läßt. Der Kupfervitriol wird um so reiner, je mehr man durch vorherige Concentration der Kupfersteine im Flammofen das Eisen abscheidet.

In Freiberg (Kerl, Metallurg. Hüttenkunde 1865, IV. 308) werden Kupfersteine, im Flammofen bis zu 70 Proc. Kupfergehalt bei nur 0,3 Proc. Eisen angereichert, gepocht, durch ein Sieb mit 16 Maschen pro Quadratzoll geschlagen, und in einem Flammofen nach Art der Mansfelder Doppelöfen (s. Silber) 12 Stunden lang unter stetem Krählen bei vorsichtiger Feuerung geröstet, dann gemahlen und nochmals bei gesteigerter Temperatur im unteren Heerd todtgeröstet, um Oxyde zu bilden, namentlich auch das schwefelsaure Silberoxyd völlig zu zersetzen und in Metall zu verwandeln, damit solches nicht in Lösung geht. Man siebt das fertige Röstgut, mahlt die Siebgröbe und extrahirt Beides, Gemahlenes und Gesiebtes, in cylindrischen bleiernen Kufen von $2^2/_3$ Fuß Durchmesser und $3^1/_2$ Fuß Höhe mit Bleisieb über dem Boden und Dampfzuführung durch ein etwa bis auf 1 Zoll über den Boden von oben hinabgehendes Dampfrohr. Aus über den Lösegefäßen liegenden Reservoirs thut man in jedes derselben 3 Cubikfuß Rohlauge und 3 Cubikfuß ungereinigte Schwefelsäure von 45 bis 47° B., läßt überhitzten Dampf in die Flüssigkeit von 34 bis 36° B. einströmen und trägt unter stetem Umrühren mit kleinen Handschaufeln allmälig 2 Ctnr. Röstgut ein. Nach $^1/_4$ Stunde wird das Faß mit 9 Cubikfuß Rohlauge bis etwa 7 Zoll unter dem Rande gefüllt, noch 1 Stunde Dampf zugeführt, dann nur alle Stunde von letzterem, um die Masse im Kochen zu erhalten. Nach 4 bis 5 Stunden läßt man unter Dampfabstellen die Lauge sich klären, zieht sie durch einen oberen Spund in Klärbottiche ab und den silberhaltigen Rückstand zum Aussüßen durch einen unteren Spund in ein besonderes Reservoir, wonach derselbe getrocknet und zur Bleiarbeit gegeben wird, die Aussüßwasser aber zur Rohlauge kommen. Die $^1/_2$ Stunde lang geklärte Rohlauge von 40 bis 42° B. wird 5 bis 7 Tage zur Krystallisation hingestellt, der erhaltene Rohvitriol nochmals umkrystallisirt, die saure Mutterlauge nach noch 2- bis 3-maliger Benutzung zur Kupfersteinextraction auf eisenschüssigen Mutterlaugenvitriol verarbeitet und dieser auf Rohvitriol umkrystallisirt, indem sich beim Auflösen in Kochhitze ein großer Theil des Eisens in Gestalt basischer Salze abscheidet. Die endliche noch nicht ganz kupferfreie Mutterlauge vom Mutterlaugenvitriol dient zum Ablöschen der glühenden Kupfersteinposten. Der in Handsieben verwaschene Handelsvitriol wird in einem geheizten Zimmer bei 30 bis 35° R. auf Bühnen getrocknet und die bei der Raffination erfolgende Mutterlauge zum Auflösen von Rohvitriol benutzt.

In Fabriken Lancashires werden nach Fleck (Dingler's Journ. 166, 354) spanische Kupferkiese mit 45 Proc. Schwefel während 12 Stunden behuf der Schwefelsäuregewinnung in Oefen mit 6 communicirenden Röstheerden, auf denen das Röstgut allmälig vorgeschoben wird, bis auf 2 Proc. ihres Schwefelgehaltes abgeröstet, die Rückstände unter Anwendung vom Dampf in Bleigefäßen mittelst Schwefelsäure digerirt, die von dem zurückbleibenden Eisenoxyd und basischen Eisensalzen getrennte Lauge auf Kupfervitriol versotten, der von der ersten Krystallisation fast ganz eisenfrei ist, von den späteren aber immer eisenhaltiger wird. Aus letzteren Vitriolen scheidet man das Kupfer durch Eisen aus, glüht das Cementkupfer und sättigt mit dem Kupferoxyd saure Mutterlaugen. Hat man zum Fällen des Cementkupfers Roheisen angewendet, so bleibt eine große Schwierigkeit die Entfernung der letzten Antheile adhärirenden eisenhaltigen Graphits aus dem Cementkupfer, welche selbst bei Anwendung von Salzsäure nicht völlig gelingt.

Statt Kupferoxyds kann man auch kohlensaures Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure auflösen und geschieht dies neuerdings in Marseille mit Malachit.

5) Gewinnung des Kupfervitriols als Nebenproduct. Eine solche findet unter Anderem Statt:

a) Bei der Scheidung von Gold und Silber mittelst Schwefelsäure, indem die entstehende Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd durch Kupfer zerlegt wird, wobei sich Kupfervitriol bildet (Bd. II. S. 1495). Da die Lauge freie Säure enthält, so sättigt man diese entweder zuvor mit Kupferhammerschlag oder oxydirtem Cementkupfer, oder man läßt erst Kupfervitriol daraus anschießen und nimmt dann erst die Sättigung der noch saurer gewordenen Mutterlauge vor.

Ein aus mit Kupferglühspan gesättigter Okerscher Goldscheidungslauge auf dem Vitriolhofe zu Goslar dargestellter Cyprvitriol enthielt nach J. Graba:

Kupferoxyd	31,53
Zinkoxyd	0,94
Eisenoxydul	0,11
Schwefelsäure	33,35
Wasser	34,48
	100,41

b) Bei der Ziervogel'schen Silberextraction ebenfalls durch Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd durch Kupfer (s. Silber).

Mag man eine Darstellungsmethode anwenden, welche man will, so trägt zur Erzielung schöner, großer Krystalle, wie man sie im Handel verlangt, besonders bei: eine möglichst neutrale und nicht zu concentrirte Lösung, eine langsame Abkühlung der Laugen durch Bedecken der Krystallisirgefäße, namentlich im Winter, mit Brettern, sowie große Krystallisirgefäße. Durch Einhängen von Blei- oder Kupferstreifen in letztere wird die Krystallisation beschleunigt. Das Trocknen des gewaschenen Vitriols muß bei nicht zu hoher Temperatur (37 bis 44° C.) und in einem etwas dunklen Zimmer geschehen.

Bei nicht vollständiger Reinheit der Rohmaterialien kann der Kupfervitriol Eisen und Zink enthalten. Für manche Verwendungen, z. B. zur Farbenbereitung, darf der Eisenvitriolgehalt nicht über $1/2$ Proc. betragen. Ein Zinkgehalt, zwar weniger schädlich als Eisen, macht aber die Farben heller und man muß im Vitriol Kupfer für das billigere Zink bezahlen.

Zur Nachweisung eines Eisen- und Zinkgehalts im Kupfervitriol löst man 6 bis 10 Gramm in Wasser, erhitzt mit einigen Tropfen Salpetersäure, setzt Ammoniak im Ueberschuß bis zur Entstehung einer blauen Lösung hinzu und filtrirt das gefällte Eisenoxydhydrat ab. Das Filtrat kocht man mit Aetzkalilösung bis zur völligen Entfärbung und vollständigen Fällung des Kupferoxyds, filtrirt und leitet ins Filtrat Schwefelwasserstoffgas, wo dann ein weißer Niederschlag einen Zinkgehalt andeutet.

Zur Reinigung des Kupfervitriols von einem Eisengehalt sind verschiedene Methoden angegeben. Wie bereits bemerkt, ist geglühtes Eisenoxyd in Schwefelsäure schwerlöslich und ein Theil des Eisens setzt sich beim Erwärmen eisenvitriolhaltiger Kupfervitriollösung als basisches Salz ab; beim mäßig starken Glühen solchen eisenhaltigen Vitriols zersetzt sich der Eisenvitriol und beim Behandeln mit Wasser geht unter Zurücklassung von Eisenoxyd Kupfervitriol in Lösung. Wurtz (Dingler's Journ. 152, 319) oxydirt das Eisen durch Zusatz von Bleisuperoxyd höher und fällt dann das Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt oder kohlensauren Kalk, wobei unlöslicher schwefelsaurer Baryt oder schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk entsteht. Bacco (Dingler's Journ. 162, 316) fällt das Eisen als Oxydul oder Oxyd durch breiartiges kohlensaures Kupferoxyd, was aber nach Sauerwein (Dingler's Journ. 163, 463) in Betreff des Eisenoxydulgehaltes nicht völlig gelingt. Einfacher kocht man die Lösung mit etwas Salpetersäure oder leitet Chlor ein oder setzt etwas Chlorkalk zu und digerirt zur Präcipitation des Eisenoxyds mit Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd.

Unter dem Namen gemischter Vitriol (Admonter-, Bayreuther-, Adler-, Falken-, cyprischer oder Salzburger Vitriol) von mehr oder weniger blaugrüner Farbe kommen zum Gebrauch in der Färberei und zum Einweichen des Getreides Gemische von Eisen- und Kupfervitriol, auch wohl von Zinkvitriol im Handel vor, welche in neuerer Zeit von Färbern häufig durch Vereinigung von Eisen- und Kupfervitriol entbehrlich gemacht sind. Derartige Vitriole haben bald eine bestimmte Krystallform und Zusammensetzung, bald variirt letztere sehr. Je nach ihrem Kupfergehalt unterscheidet man (nach der Anzahl der auf die Fässer eingebrannten Adler) 1, 2, 3 Adlervitriol, welcher letzterer der kupferreichste ist, oder auch nach Nummern, Nr. 0, 1 und 2, wo ersterer das meiste Kupfer enthält. Statt Adler- hat man auch wohl Falkenvitriol. Nach Lefort (Erdmann's Journ. 45, S. 106) unterscheidet sich der Salzburger Vitriol vom cyprischen gemischten dadurch, daß ersterer ein Doppelsalz von Kupfer- und Eisenvitriol, letzterer ein solches von Kupfer- und Zinkvitriol ist.

Die Darstellung solcher Vitriole kann geschehen:

a) Durch Verwitternlassen von Substanzen, welche Schwefeleisen und Schwefelkupfer enthalten (Kupferkiese, Buntkupfererz, am häufigsten kupferkieshaltige Schwefelkiese). Wird ein kupferkieshaltiger Schwefelkies in Haufen dem Einfluß feuchter Luft längere Zeit ausgesetzt, so geht zunächst das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure über ($FeS_2 + 7O = FeO . SO_3 + SO_3$ und $Fe_2 S_3 + 11 O = 2 FeO . SO_3 + SO_3$), dann der Eisenvitriol durch weitere Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure ($2[FeO . SO_3] + O = Fe_2 O_3 . SO_3 + SO_3$). Die freie Schwefelsäure begünstigt dann die Vitriolisirung des Schwefelkupfers ($Cu_2 S + 5 O + SO_3 = 2[CuO . SO_3]$). Durch einen ähnlichen Proceß kann in Grubenräumen eine Vitriolisirung kiesiger Erze und Erzabfälle stattfinden, welche alsdann entweder in fester Gestalt (Kupferrauch oder Atramentstein des Rammelsberges, Bd. I. S. 70) oder bereits von Wasser ausgelaugt (Cementwässer, Bd. I. S. 69, Bd. II. S. 455) vorkommen. Die verwitterten Erze werden ausgelaugt, die Lauge geklärt, eingedampft und zur Krystallisation auf gemischten Vitriol hingestellt. Diese Operationen werden ähnlich ausgeführt, wie z. B. beim Alaun (I. 73) und Eisenvitriol (II. 454) beschrieben*). So läßt man z. B. vor dem Rammelsberge bei Goslar Kupfererze in Gräupelform in großen Haufen verwittern, laugt sie von Zeit zu Zeit aus und benutzt die Lauge zur Darstellung von gemischten Vitriolen, nachdem sie noch auf unten angegebene Weise reicher an Kupfer gemacht worden.

b) Durch Rösten und Auslaugen von Eisen, Kupfer und Schwefel enthaltenden Substanzen (Erze, Leche). Am Unterharz (Oker und Sophienhütte)

*) Heeren, Ueber die Operation des Auslaugens in Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1862, Heft 1 u. 2.

wird in bedachten Haufen dreimal gerösteter Kupferbleistein (I. 956) mittelst verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Eine $5\frac{1}{2}$ Fuß breite, 9 Fuß lange und 18 bis 20 Zoll hohe Bleipfanne, welche durch die abgehende Wärme einer größeren Siedepfanne geheizt wird, füllt man theilweise mit kaltem Wasser, läßt Schwefelsäure von 45 bis 50° B. hinzu, bis eine Flüssigkeit von 1,15 bis 1,16 spec. Gew. entstanden, und trägt die Hälfte des zu verwendenden Kupfersteins ein. Sobald die Masse vom Boden und den Seiten der Pfanne aus sich zu erwärmen anfängt, giebt man so oft Kupferstein hinzu, bis derselbe nicht mehr angegriffen wird und eine Lauge von etwa 1,2 spec. Gew. mit an 24 Proc. Kupfergehalt entstanden. Auf 1 Ctnr. Schwefelsäure von 45 bis 50° B. braucht man 10 bis 12 Ctnr. gerösteten Stein und zu dessen Verarbeitung zwei Tage Zeit. Die nicht mehr dichter werdende Lauge wird bei 50° C. in ein mit Blei ausgeschlagenes Holzreservoir abgelassen und der Rückstand nochmals in einem Flammofen abgeröstet, mit Säure behandelt, wobei eine kupferärmere Lauge erfolgt, und der endliche Rückstand dem Okerschen Kupferschmelzproceß übergeben. Der Röstofen besteht aus zwei hinter einander befindlichen Heerden von je $4\frac{1}{2}$ Fuß Breite und Länge und jeder durch eine 12 Zoll hohe und 16 Zoll weite Arbeitsthür zugängig. Der Hinterheerd zunächst der Feuerbrücke liegt 18 Zoll unter dem Heerdgewölbe und 2 Zoll unter dem Vorderheerd bei einem $3\frac{1}{2}$ Fuß langen, 15 Zoll hohen und 15 Zoll weiten Feuerungsraum. Der Stein wird auf dem Vorheerd schwach geröstet, dann auf dem hinteren Heerd unter öfterem Wenden so lange bis zum Rothglühen erhitzt, bis er nicht mehr dampft, dann ausgezogen. Man röstet in 12 Stunden 15 Ctnr. Stein mit etwa 1 Schock Wasen ab. Die erhaltenen Laugen sind zur Bereitung von gemischtem Vitriol meist zu kupferreich und erhalten, wie unten angeführt, noch einen Zusatz von Eisenvitriollauge.

Zu Victor Friedrichshütte am Harze werden geröstete Kupfersteine (I. 938) ebenfalls auf gemischte Vitriole benutzt, nachdem sie vorher durch Blei entsilbert.

c) Durch Sättigen von sauren Eisenvitriolmutterlaugen mit oxydirtem Kupfer. Solche Laugen werden entweder mit Kupferhammerschlag gesättigt oder mit metallischem Kupfer bei Luftzutritt in Berührung gebracht. Letzteres geschieht z. B. auf der Goldnen Adlerhütte bei Wirdberg in Baiern. Man läßt daselbst Magnetkies in wallnußgroßen Stücken auf gedielten und mit einer 40 Fuß hohen Mauer umgebenen Bühnen von 90 Fuß Länge und 50 Fuß Breite an 4 Jahre lang, in Schwefeltreiböfen theilweise entschwefelten Schwefelkies 1 Jahr lang verwittern (S. 1192), laugt dann den Haufen 2 Tage lang aus, worauf derselbe abermals der Verwitterung so lange ausgesetzt wird, bis die Laugen etwa 3-grädig werden; dann kommt er zur Röstung im Freien und abermals zur Laugung, wo er dann noch einige Jahre siedewürdige Lauge giebt und im Ganzen 25 Jahre in nutzbarer Verwitterung steht. Die in 20 Fuß weiten und 9 Fuß tiefen Rohlaugenbütten angesammelte Rohlauge, anfangs von 10° B., wird in einer bleiernen Vorwärmpfanne von $3\frac{1}{2}$ Fuß Quadrat und 18 Zoll Tiefe, dann in der Läuterpfanne von 13 Fuß 2 Zoll Länge, 2 Fuß 4 Zoll Tiefe und $3\frac{1}{2}$ Fuß Breite unter stetem Laugenzufluß bis auf 20° B. eingedampft, dann als sogenannte Halblauge in Läuterkästen abgelassen, nach 8 Stunden das Klare in den Halblaugensumpf abgezapft und von hier in die Siedepfanne geschafft, in welcher sich, je nachdem man Eisen- oder gemischten Vitriol darstellen will, zur Sättigung der freien Säure grobe Eisenstücke oder Kupferstücke befinden. Man dampft die Lauge während 24 Stunden auf etwa 40° B. ein und läßt in bleiernen Wachskästen während 8 Tagen krystallisiren. Man erzeugt 3 Sorten Vitriol mit 6, 8 und 10 Proc. Kupfergehalt.

d) Durch Behandlung von Kupferoxyd und Eisenoxydul enthaltenden Substanzen mit flüssiger oder dampfförmiger Schwefelsäure. Zur Sterner Hütte bei Linz am Rhein werden kohlensaure Kupfererze mit bis 2 Proc. Kupfer, mit Kupfercarbonaten überzogene alte Schlacken und stark geröstete Kupferkiese in gemauerten 6 bis 8 Fuß hohen Kästen mit aus Basaltsäulen gebildetem Roste über dem Boden dadurch vitriolisirt, daß man mit Wasserdämpfen gemengte schweflige Säure, durch Rösten von Zinkblende gebildet, durch den Rost in das von Zeit zu Zeit angefeuchtete Haufwerk leitet, wobei sich durch Contact schwefelsaures Eisen- und Kupfersalz bilden. Unter öfterem Umstechen laugt man die Masse 3 Wochen lang aus und versiedet die ersten Laugen auf gemischten Vitriol, die letzten schwächeren auf Eisenvitriol, indem man aus der Rohlauge das darin enthaltene Kupfer durch Eisen ausfällt. Das Cementkupfer wird in einem Calcinirofen unter Zusatz von Schwefel oxydirt, dann wie Erz in Säurekästen mit schwefliger Säure behandelt und die erfolgende Lauge auf Kupfervitriol versotten.

Zu Chessy bei Lyon wird gemischter Vitriol theils durch Verwitternlassen von zinkhaltigen Kupferkiesen, theils und hauptsächlich aber durch Behandeln von Büratit — $(CuO . ZnO . CaO)_2 . CO_2 + HO$ mit 31,55 Kupferoxyd, 32,24 Zinkoxyd, 7,45 Kalkerde, 20,41 Kohlensäure und 8,35 Wasser — mit Schwefelsäure dargestellt. Nach Lefort besteht der im südlichen Frankreich zum Anmachen des Getreides daraus hergestellte Vitriol aus:

Kupferoxyd	6,42	6,13
Zinkoxyd	19,02	19,95
Eisenoxydul	2,17	1,49
Schwefelsäure ..	28,17	28,04
Wasser	44,29	44,16

entsprechend der Formel $CuO . SO_3 + ZnO . SO_3 + 28 HO$.

Derselbe effloreScirt leicht, indem sich ein Ueberzug von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bildet, verliert zwischen 100 bis 120° C. an 38 Proc., bei 300° alles Wasser und 80 Th. des Salzes lösen sich bei 8° C. in 100 Th. Wasser.

e) Durch Vermischen von Kupfer- und Eisenvitriollösung, das am häufigsten angewendete Verfahren.

Auf dem Vitriolhofe zu Goslar*) wird die kupferarme, eisenvitriolreiche Kupferrauchrohlauge (I. 95) mit kupfervitriolhaltigen Laugen versetzt, welche erfolgen: als Nebenproduct in der Okerschen Goldscheidung (S. 1190), durch Auflösen geglühten Cementkupfers oder von Kupferasche in Schwefelsäure (S. 1188), durch Auslaugen verwitterter Rammelsberger Erze (S. 1192) und gerösteter Kupferbleisteine (S. 1192), sowie durch Auflösen des Flugstaubs der Okerschen Kupferöfen in verdünnter Schwefelsäure und Reinigen der Lauge von Eisenvitriol durch Abwärmen, wobei sich basisches Eisensalz niederschlägt.

Die Laugen von gleichem specifischen Gewichte werden in nachstehenden Verhältnissen dem Volum nach gemischt: 1 Vol. Kupferstein- und Goldscheidungslauge mit 2½ Vol. Kupferrauchlauge zu Vitriol Nr. 0 mit 5 bis 7 Proc. Kupfer, 5 Vol. Kupferrauchlauge zu Vitriol Nr. 1 mit 3 bis 5 Proc. Kupfer, 7½ Vol. Kupferrauchlauge zu Vitriol Nr. 2 mit 2 bis 3 Proc. Kupfer, auf 6 Vol. Kupferflugstaublauge resp. 5, 10 und 20 Vol. Kupferrauchlauge und resp. 2, 4 und 6 Vol. von letzterer auf 1 Vol. Lauge, erhalten von dem bereits ausgelaugten und wieder gerösteten Kupferstein.

Die gemischten Laugen werden in einer bleiernen Siedepfanne von 11 Fuß Quadrat und 18 bis 20 Zoll Tiefe während 36 bis 40 Stunden auf 1,40 spec. Gew. concentrirt, 1 bis 1½ Stunden in der Pfanne abgeklärt, dann in hölzerne, mit Blei ausgekleidete Kästen abgelassen, worin während 14 Tagen bei eingehängten Rohrhalmen die Krystallisation stattfindet. Die Krystalle an den Wänden (Umgut) und den Halmen (Traubenvitriol, Zöckel) werden in Schwingen in einem Waschkasten gewaschen und mit dem Bodengut, nachdem dasselbe durch Abschaben und Abbürsten von Unreinigkeiten befreit, auf Trockengestellen während 8 Tagen getrocknet. Die Mutterlaugen werden mit gemischter Rohlauge zwei Mal hinter einander auf Vitriol Nr. 0, zum dritten Male mit Kupferrauchlauge allein auf Vitriol 1 und 2 versotten, die davon erfolgenden Mutterlaugen auf 1,18 bis 1,20 spec. Gew. verdünnt, stark erwärmt, durch gerösteten Kupferstein neutralisirt, die erhaltene Lauge von 1,25 spec. Gew. einmal für sich auf Vitriol Nr. 0, dann noch zweimal mit Kupferrauchlauge auf Vitriol Nr. 1 und 2 versotten. Aus der dabei erfolgenden Mutterlauge wird, nachdem sie auf 1,18 bis 1,20 spec. Gew. verdünnt, durch Eisen das Kupfer ausgefällt und die Lauge auf kupferfreien grünen Eisenvitriol (I. 96) versotten. Analysen von Goslarschen gemischten Vitriolen sind Bd. I. S. 96 mitgetheilt. Nach einer älteren Analyse**) enthält ein solcher 68,44 Eisenvitriol, 7,42 Kupfervitriol und 21,7 Zinkvitriol.

Zu Altsattel***) in Böhmen stellt man Kupfervitriol durch Auflösen von geglühtem Kupfer in einer Bleipfanne mittelst Schwefelsäure her, versiedet die Lauge in bleiernen Kästen, läßt in bleiernen Pfannen krystallisiren und versetzt die Mutterlauge von dem angeschossenen Kupfervitriol in verschiedenen Verhältnissen mit dem Bodengut von grünem Vitriol, der durch Verwittern von Schwefelkiesabbränden auf Thonbühnen von 60 Fuß Länge und 30 Fuß Breite mit einiger Neigung nach der Mitte und nach vorn erhalten ist. Der 8 bis 9 Fuß hohe Haufen wird nach etwa einem Jahre mittelst Wassers, welches durch Löcher in Gerennen aufrieselt, allmälig ausgelaugt, indem man jeden Tag einen Raum von 10 bis 12 Quadratfuß vornimmt und nach Erreichung der letzten Abtheilung wieder von vorn anfängt. Dann bleibt der Haufen wieder ein Jahr lang zur Verwitterung stehen. Die in Rohlaugekästen aufgesammelte Rohlauge von 18 bis 20° B. wird in gemauerten Siedepfannen von 24 bis 42 Fuß Länge, 5 bis 6 Fuß Breite und 3 Fuß Tiefe unter stetem Zufluß von frischer Lauge auf 38° B. mittelst Braunkohlen abgedampft, die Gaarlaugen in 18 Fuß langen, 9 Fuß breiten und 3 Fuß tiefen hölzernen Wachskästen zur Krystallisation gebracht und die nach 10 Tagen abgelassene Mutterlauge der Rohlauge so lange zugesetzt, bis sie von einem Gehalt an schwefelsaurer Thonerde fettig wird. Man siedet sie alsdann in eisernen Kesseln auf Vitriolstein ein, der beim Calciniren rauchende Schwefelsäure giebt. Wie bemerkt, wird das unreinere Bodengut von der Eisenvitriolkrystallisation aufgelöst und mit Kupfervitriolmutterlauge vermischt. Man stellt Zwei Adler-, Drei Adler- und Drei Falkenvitriol dar.

Nach Lefort haben die zu Buxweiler dargestellten gemischten Vitriole nahezu immer dieselbe Krystallform und Zusammensetzung, nämlich:

	1 Adler.	2 Adler.	3 Adler.
Kupferoxyd	4,42	5,13	6,83
Eisenoxydul	21,83	20,00	19,24
Schwefelsäure	28,54	29,11	28,91
Wasser	45,09	45,77	45,20

entsprechend der Formel $CuO . SO_3 + 3 (FeO . SO_3) + 28 HO$.

75 Th. dieses Vitriols lösen sich bei 7° C. in 100 Th. Wasser, derselbe schmilzt bei 100° C. in seinem Krystallwasser und giebt bei 120° C. etwa 39 Proc. und bei 300° C. alles Wasser ab.

Der im Salzburgischen dargestellte Vitriol (Doppeladler) enthält 76, auf dem Stifte Admont in Obersteiermark erzeugter Einadler 83, Doppeladler 80 Proc. Eisenvitriol mit resp. 6, 4, 3 und 5 Proc. Kupfer.

Eigenschaften des Kupfervitriols. Bildet große durchsichtige, himmel- oder lasurblaue, schiefrhombische (triklinische, ein- und einachsige) Krystalle von widerlichem zusammenziehenden metallischen Geschmacke und saurer Reaction, verwittert oberflächlich an trockner Luft, entläßt bis 100° C. erhitzt 4 Aeq. und bis bei 200° sein ganzes Wasser und wird weiß, zieht dasselbe aber begierig aus der Luft oder anderen wasserhaltigen Flüssigkeiten (Alkohol) unter Erwärmen und Blauwerden wieder an; verträgt Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen, verwandelt sich aber in höherer Temperatur in Kupferoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff.

*) Schmelzer in Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1854, S. 282; 1861, S. 23; Kerl, Rammelsberger Hüttenprocesse 1861, S. 168; Anhang S. 36.

**) Ueber den gemischten Vitriol von Goslar, dessen Zusammensetzung und Anwendbarkeit in der Färberei, in Mittbl. d. Hannov. Gew.-Ver. 1837, S. 400, Lief. 13.

***) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1861, S. 237.

Nach Poggiale lösen:

100 Th. Wasser bei	Wasserfr. Salz $CuO . SO_3$.	Wasserhalt. Salz $CuO . SO_3 + 5 HO$.
0° C.	18,20	31,61
10	20,92	36,95
20	25,55	42,31
30	26,63	48,81
40	30,29	56,90
50	34,14	65,83
60	38,83	77,39
70	45,06	94,00
80	53,15	118,03
90	64,23	156,44
100	75,35	203,32

Die specifischen Gewichte der Lösungen von krystallisirtem Kupfervitriol bei 15° C. entsprechen nach Gerlach (Dingler's Journ. 181, 132) folgenden Procentgehalten:

Procentgeh.	Spec. Gew.	Procentgeh.	Spec. Gew.
0	1,000	13	1,091
1	1,007	14	1,099
2	1,013	15	1,106
3	1,020	16	1,114
4	1,027	17	1,121
5	1,033	18	1,129
6	1,040	19	1,137
7	1,048	20	1,144
8	1,055	21	1,152
9	1,062	22	1,160
10	1,069	23	1,169
11	1,076	24	1,177
12	1,084	25	1,185

Nach H. Schiff stehen bei 18° C. specifische Gewichte und Procentgehalt von Lösungen in nachstehenden Verhältnissen:

Spec. Gew.	Procent an $CuO . SO_3 + 5 HO$.	$CuO . SO_3$.
1,0063	1	0,637
1,0126	2	1,275
1,0190	3	1,912
1,0254	4	2,550
1,0319	5	3,187
1,0384	6	3,825
1,0450	7	4,462
1,0516	8	5,100
1,0582	9	5,737
1,0649	10	6,375
1,0716	11	7,012
1,0785	12	7,650
1,0854	13	8,287
1,0923	14	8,925
1,0993	15	9,562
1,1063	16	10,200
1,1135	17	10,837
1,1208	18	11,474
1,1281	19	12,111
1,1354	20	12,750
1,1427	21	13,387
1,1501	22	14,025
1,1585	23	14,662
1,1659	24	15,300
1,1738	25	15,938
1,1817	26	16,574
1,1898	27	17,211
1,1980	28	17,848
1,2063	29	18,486
1,2146	30	19,125

Löslich in Alkohol bis zu einem spec. Gew. 0,905, wo 4000 Th. davon noch 1 Th. lösen, unlöslich in absolutem Alkohol. Eine bei 15° gesättigte Lösung von Alkohol enthält bei:

Spec. Gew.	$CuO . SO_3 + 5 HO$.
1,000	27,2 Proc.
0,986	13,3 „
0,972	3,1 „
0,939	0,25 „

Löslich in Glycerin, in einer gesättigten wäßrigen Lösung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali, nach Kane in Salzsäure löslich unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung und Entstehung einer grünen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen mit hinreichender Menge Salzsäure Krystalle von Kupferchlorid giebt, während Schwefelsäure in Lösung bleibt. Eine concentrirte Kupfervitriollösung mit concentrirter Zuckerlösung versetzt, giebt allmälig einen weißen, leicht löslichen Niederschlag von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. Zucker und 4 Aeq. Wasser. Es beruht darauf die Anwendung des Zuckers als Gegengift bei Kupfervergiftungen (S. 1051). Enthält der Kupfervitriol schwefelsaures Kupferoxydul (S. 1187), so kann sich durch Umwandlung des letzteren in Oxydsalz metallisches Kupfer ausscheiden. Vielleicht steht damit die zu Altenauer Hütte auf dem Oberharze beobachtete Bildung von Schwefelmetallen in Kupfervitriolkrystallen im Zusammenhange.

Nach den Untersuchungen von Wollaston, Mitscherlich und Rammelsberg (Poggend. Ann. 91, 321) bildet Kupfervitriol mit anderen schwefelsauren Salzen der Magnesiagruppe (FeO, MnO, ZnO, MgO) zwei Reihen von Salzen von den Typen $KO . SO_3 + 5 HO$ von der Krystallform des Kupfervitriols und $KO . SO_3 + 7 HO$ von der Krystallform des Eisenvitriols. Nach Rammelsberg entstanden in Lösungen, welche auf 1 Aeq. Eisenvitriol weniger als 4 Aeq. Kupfervitriol enthielten, stets Krystalle nach ersterem; erst bei dem Verhältniß 1 : 4 bildeten sich beim ersten Anschuß auch Krystalle von der Gestalt des Kupfervitriols. Nach v. Hauer (Poggend. 125, 635) giebt es noch eine dritte Reihe von Verbindungen des Kupfervitriols mit den Sulfaten von CoO, NiO, ZnO, FeO, MgO von der Zusammensetzung $CuO . SO_3 + 2 RO . SO_3 + 21 HO$. Ist z. B. Kupfervitriol im Ueberschuß mit Nickel- und Kobaltvitriol in Lösung, so krystallisirt so lange Kupfervitriol allein aus, bis das angegebene Aequivalentverhältniß hergestellt ist. Bei einem Ueberschuß eines der leichter löslichen Kobalt- und Nickelsalze bleibt derselbe in der Mutterlauge und die in Rede stehende Verbindung setzt sich unmittelbar ab. Die Krystalle von obiger Zusammensetzung sind denen des Kupfervitriols ähnlich, sie sind triklinisch, es herrscht aber keine Isomorphie, sondern die Doppelsalze sind selbstständige Verbindungen.

Prüfung des Kupfervitriols. Reiner Kupfervitriol hinterläßt — wenn man seine mit Salzsäure angesäuerte Lösung hinreichend lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gefällte Schwefelkupfer abfiltrirt, das Filtrat zuletzt unter Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure verdunstet, dann stärker erhitzt — nichts Feuerbeständiges. Ist dieses der Fall, so nimmt man

den Rückstand in Salzsäure auf, fügt Ammoniak im Ueberschuß hinzu, filtrirt einen Eisenniederschlag ab und weist im Filtrat das Zink als weißes Schwefelzink mittelst Schwefelammoniums nach. Einen etwaigen Nickelgehalt erkennt man, wenn das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, wobei schwarzes Schwefelnickel ungelöst bleibt. Zeigt sich die Flüssigkeit braun von aufgelöstem Schwefelnickel, so kann dieses durch Essigsäure ausgefällt werden. Wird eine blaue ammoniakalische Lösung bis zur Entfärbung mit wäßriger Blausäure versetzt, dann in 2 Theile getheilt, zu dem einen Schwefelnatrium, zum anderen Aetznatronlösung hinzugefügt, so zeigt eine eintretende Trübung in ersterem Falle Zink, in letzterem Magnesia an. Ein neben viel Zink bisweilen auch schwefelsaures Nickel- und Bleioxyd, Arsen und salzsaure Salze enthaltender Kupfervitriol erfolgt in England beim Beizen von Gegenständen aus Messing und Neusilber mittelst Schwefel- und Salpetersäure, Neutralisation dieser Beizflüssigkeit mit altem Kupfer und Krystallisirenlassen.

Anwendung des Kupfervitriols. Derselbe hat eine mannigfache Verwendung, unter Anderm:

a) in der Färberei (II. 767), sowie auch die gemischten Vitriole;

b) zur Darstellung grüner und blauer Farben, wovon in diesem Artikel weiter die Rede;

c) in der Galvanoplastik und zum Ueberziehen anderer Metalle auf elektrolytischem Wege (II. 1143). Die behufigen Kupfervitriollösungen prüft Maximilian Herzog von Leuchtenberg auf volumetrischem Wege auf ihren Kupfer- und Schwefelsäuregehalt (Dingler's Journ. 102, 49). Bolley giebt in seinem Handb. d. chem.-techn. Untersuchungen 1865, S. 205, ein Verfahren zur Prüfung der Flüssigkeiten zur galvanischen Verkupferung;

d) zum Conserviren des Holzes*) (I. 1430; III. 173), des Getreides (I. 1427) und der Thierbälge (Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, 188). Das Verfahren zu ersterem Zweck ist unter Chlorzink näher beschrieben. Es sind Unglücksfälle vorgekommen, daß Bäcker, mit von Kupfervitriol imprägnirtem Holze den Backofen feuernd, das Brod giftig gemacht haben;

e) in der Medicin als wirksames Brechmittel, besonders bei der Bräune, ferner bei Blutflüssen, Skorbut, Wassersucht, phtisischen Krankheiten. Aeußerlich als Reiz- und Aetzmittel, z. B. mit Eigelb angerührt als Pasta auf die Haut aufgetragen, namentlich bei fauligen Geschwüren, Auswüchsen, Hämorrhagien, Augenkrankheiten und chronischen Blenorrhöen; seine Wirkung als Gegengift des Opiums ist noch nicht allgemein bestätigt. Als Aetzmittel in Cylinderform erhält man den Kupfervitriol durch Mengen von 2 Th. davon mit 1 Th. Kalialaun in Pulverform, Schmelzen in einer Porzellanschale in gelinder Wärme und Eingießen in Bronzeformen. Auch kann man 4 Th. Kupfervitriol mit 1 Th. Borax in der Wärme zerreiben und aus der Pasta Stangen ausrollen;

f) gewissenlose Bäcker fügen zum Brodteig (I. 1218) Kupfervitriol ($^1/_{15000}$ bis $^1/_{30000}$), wenn derselbe nicht gut gehen will; auch verträgt der Teig dann mehr Wasser, ohne schlierig zu werden, und es wird an Mehl gespart*);

g) als Reagens in der analytischen Chemie, z. B. zur volumetrischen Bestimmung des körnigen Zuckers und des Fruchtzuckers, indem man nach Fehling 40 Grm. Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser, ferner 200 Grm. Seignettesalz (neutrales weinsaures Kali) in wenig Wasser löst, dieser Lösung 600 bis 700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. zusetzt, die erste Lösung allmälig in die zweite gießt und die entstandene dunkelblaue Lösung auf 1154,5 C. C. bei 15° verdünnt. 10 C. C. dieser Probeflüssigkeit entsprechen 0,050 Grm. Zucker (s. Zucker). — Eine Zehendkupfervitriollösung erhält man durch Auflösen von 12,468 Grm. reiner trockner Krystalle zum Liter bei 17,5° C. — In der qualitativen Analyse dient der Kupfervitriol im Gemisch mit der $2^1/_2$-fachen Menge Eisenvitriol zu Fällung der Jodwasserstoffsäure (s. Kupferjodür, S. 1181); zur Entdeckung der arsenigen und Arsensäure bei Ammoniakzusatz, wo resp. ein gelbgrüner und blaugrüner Niederschlag von arsenigsaurem und arsensaurem Kupferoxyd entsteht; zur Erkennung der löslichen Ferrocyanverbindungen (I. S. 1447; III. S. 1171);

h) zur Darstellung von absolutem Alkohol, indem man starken Alkohol auf entwässerten Kupfervitriol gießt, anhaltend und so lange schüttelt, als sich das Salz noch blau färbt, und dann die decantirte Flüssigkeit destillirt. Will man Alkohol auf die absolute Reinheit von Wasser prüfen, so schüttelt man denselben mit entwässertem Kupfervitriol. Das Eintreten einer blauen Farbe zeigt einen Wassergehalt an;

i) Kupferseife, eine Verbindung von Kupferoxyd mit einer fetten Säure, entsteht beim Vermischen von Kupfervitriollösung mit Seifenlösung als grüner Niederschlag, welcher mit Leinölfirniß angerührt eine dauerhafte Oelfarbe giebt. Eine ähnliche Verbindung stellt man zum Bronziren der Gipsfiguren (S. 633) her.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Ammoniak, $CuO \cdot SO_3 + 2 H_3N + HO$ mit 32,22 Kupferoxyd, 27,89 Ammoniak, 32,58 Schwefelsäure und 7,31 Wasser.

Darstellung. Entsteht durch Auflösen von Kupfervitriol in Ammoniak und Zumischen von Weingeist als krystallinisches Pulver, in schönen Krystallen aber, wenn man die ammoniakalische Lösung in einen Cylinder thut und auf einem Streifen Druckpapier langsam Alkohol einlaufen läßt. Dieser bleibt anfangs auf der Oberfläche und mischt sich nach und nach mit der Flüssigkeit, wo sich dann große Krystalle ausscheiden.

Eigenschaften. Tiefblaue Krystalle in rhombischen Prismen, schwach nach Ammoniak riechend, in

*) Polyt. Centralbl. 1847, S. 115. 122; 1849, S. 143; 1852, S. 58; Dingler's Journ. 115, 152; 116, 164; 178, 416.

*) Bischoff, Das Kupfer, S. 58; Polyt. Centralhalle 1850, S. 2.

wenig Wasser löslich, in viel Wasser unter Abscheidung eines in Ammoniak löslichen Salzes. Durch Erhitzen bis auf 260° kann alles Ammoniak und Wasser ausgetrieben werden; bis auf nur 150° C. erhitzt, entsteht ein apfelgrünes Pulver von $CuO . SO_3 + H_3N$.

Anwendung. Dient als Reagens auf arsenige Säure, in der Kattundruckerei zur Darstellung von arsenigsaurem Kupferoxyd, ist auch unter dem Namen Kupfersalmiak, Cuprum sulfurico-ammoniatum, Cuprum ammoniatum, Ammoniacum cuprico-sulfuricum, Cuprum ammoniaco-sulfuricum, Cuprum ammoniacale officinell.

Salpetersaures Kupferoxyd, $CuO . NO_5 + 3$ (und 6) HO.

Darstellung. Beim Auflösen von Kupfer in mäßig verdünnter Salpetersäure entstehen durch Verdampfen der Lösung und Erkalten bei geringerer Kälte dunkelblaue prismatische Krystalle mit 3 Aeq. HO, bei niedrigerer Temperatur hellblaue tafelförmige mit 6 Aeq. HO von folgender Zusammensetzung:

	Mit 3 HO.	Mit 6 HO.
Kupferoxyd	33,06	27,02
Salpetersäure	44,63	36,49
Wasser	22,31	36,49

Bei Anwendung stärkerer Säure zum Lösen bildet sich ein in Wasser unlösliches basisches Salz. Die Säure wird vollständiger ausgenutzt, wenn man statt Kupfer Kupferoxyd darin löst.

Eigenschaften. Zerfließlich und leicht löslich in Wasser und Alkohol; specifisches Gewicht und Procentgehalt an wasserfreiem Salz bei 12,5° stehen nach Hassenfratz in folgendem Verhältniß:

1	1,0059	26	1,1915
2	1,0119	28	1,2117
3	1,0192	30	1,2320
4	1,0252	32	1,2513
5	1,0320	34	1,2712
6	1,0390	36	1,2912
7	1,0457	38	1,3113
8	1,0526	40	1,3320
9	1,0592	42	1,3533
10	1,0655	44	1,3749
12	1,0778	46	1,3978
14	1,0916	48	1,4206
16	1,1060	50	1,4440
18	1,1201	52	1,4686
20	1,1350	54	1,4944
22	1,1521	56	1,5205
24	1,1716		

Beim Erhitzen in allmälig steigender Temperatur entweicht aus den Krystallen zuerst das Wasser, dann entstehen unter theilweiser Verflüchtigung der Säure basische Salze mit 3, 4 und 5 Aeq. CuO, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Higgens beobachtete 1773, daß krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd in Stanniol gewickelt heftiges Erglühen zeigen kann; auch oxydirt die wäßrige Lösung Zinnfeilspäne kräftig. Papier mit der Salzlösung getränkt entzündet sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze. Mit salpetersaurem Ammoniak in Lösung abgedampft, entsteht bei einer gewissen Concentration eine heftige Verpuffung.

Anwendung. Zur Darstellung von Farben, von Kupferoxyd (S. 1168), als Bronzirflüssigkeit, zum Ueberkupfern (Brüniren) von Eisen und in der Kattundruckerei (II. 767). Auch eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd (salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak, salpetersaures Cupramin) wird in der Färberei angewendet (II. 767).

Phosphorsaures Kupferoxyd kommt als wasserhaltiges basisches Salz in mehreren Sättigungsstufen als Mineral (Libethenit, Tagilith rc., S. 975) vor, und entsteht als blaugrüner Niederschlag durch Zusatz von gewöhnlichem phosphorsauren Natron zu überschüssiger Kupfervitriollösung als $3 CuO . PO_5 + 3 HO$, leichtlöslich in Ammoniak und Säuren, unvollständig zersetzbar durch kochendes Aetzkali.

Borsaures Kupferoxyd. Man mischt Lösungen von 16 Th. Kupfervitriol und 24 Th. Borax zusammen, wäscht den entstehenden blaßgrünen Niederschlag von borsaurem Kupferoxyd mit kaltem Wasser aus, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur und erst gegen das Ende in der Wärme. Heißes Wasser würde den Niederschlag unter Ausziehung von Borsäure schmutzig machen und beim Trocknen in gleich hoher Temperatur würde ihm sein Wassergehalt Säure entziehen und dasselbe bewirken. Die getrocknete und dann glänzend-hornartig und dunkelgrün erscheinende Masse wird in einer Porzellanschale zerrieben, in einem hessischen Tiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt und dadurch, je nach der Dauer des Erhitzens, eine mehr ins Dunkelgrüne oder in ein angenehmes Gelbgrün spielende Nüance verwandelt. Das noch weiter zerriebene und geschlämmte Pulver giebt ein satteres, klareres Grün, als Chromoxyd oder grüner Ultramarin, und kann in der Oel- und Porzellanmalerei gebraucht werden (Dingler's Journ. 105, 158).

Chromsaures Kupferoxyd. — Darstellung. Durch Fällen siedender Lösungen von Kupfervitriol und neutralem chromsauren Kali entsteht ein chocoladenbrauner Niederschlag, welcher nach vollständigem Auskochen aus $4 CuO . CrO_3 + 5 HO$ besteht und sich in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löst, aus welcher Flüssigkeit beim Abkühlen unter 0° dunkelgrüne Prismen von $3 CuO . 2 CrO_3 + 5 H_3N + HO$ anschießen. Die dunkelgrüne Flüssigkeit von chromsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird in der Technik unter dem Namen chromsaures Kupfer in der Färberei angewendet*) und im Großen wie folgt dargestellt: Man löst in einer Porzellan- oder Steingutschale 1 Th. saures chromsaures Kali in 20 Th. Wasser mittelst Wärme auf und trägt in die Flüssigkeit 2 Th. Kupfervitriol ein, wobei dieselbe nahezu im Sieden erhalten und das verdampfte Wasser durch heißes Wasser ersetzt wird. Mittelst einer

*) Bolley im Polyt. Centralbl. 1857, S. 606; Zimmermann ebendas. 1854, S. 96. 495; Grüne ebendas. 1854, S. 874; Dröge ebendas. 1857, S. 971; Stinde in Dingler's Journ. 180, 479.

erwärmten concentrirten Lösung von 1 Th. Soda in 2 Th. siedendem Wasser fällt man durch allmäligen Zusatz braunes chromsaures Kupferoxyd aus, welches sich anfangs wieder löst, dann aber constant bleibt. Entweicht keine Kohlensäure mehr, so läßt man absetzen, hebert das Klare ab, wäscht 3 Mal mit heißem, dann 5 bis 6 Mal mit kaltem Wasser aus, dampft den Niederschlag gelinde zu einem dünnen Brei ein und löst in wenig Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew. Ein Ueberschuß von letzterer ist zu vermeiden. Man filtrirt die schön dunkelgrüne Lösung rasch durch Flanell, concentrirt sie auf 25° B. und bewahrt sie in gut verkorkten Flaschen auf.

Anwendung. Man wendet in der Färberei entweder das Ammoniak-Doppelsalz direct an oder gleich Kupfervitriol und chromsaures Kali nebst Gelb- und Blauholzabkochung, z. B. zu Olivengrün auf Wolle und Baumwolle (Dammer, Chem.-techn. Recepte, Bd. 2, S. 167). Durch Glühen des basischen chromsauren Kupferoxyds bei Luftzutritt entsteht nach Perso schwarzes Chromoxyd-Kupferoxyd, welches einer technischen Verwendung fähig ist.

Kieselsaures Kupferoxyd findet sich in mehreren Mineralien (S. 975) und erzeugt sich beim Fällen von Kupfervitriollösung mit Wasserglaslösung als grünlich-blauer Niederschlag, in Kali mit dunkelblauer Farbe löslich und beim Erhitzen ohne Farbenveränderung.

Kohlensaures Kupferoxyd findet sich in verschiedenen Verbindungen von neutralem kohlensauren Kupferoxyd mit Oxydhydrat in Mineralien (S. 974); das neutrale Salz kann nicht dargestellt werden.

Darstellung. Dem Malachit und der Kupferlasur entsprechende grüne und blaue Malerfarben werden in nachstehender Weise dargestellt:

1) Berggrün. Dem natürlichen Berggrün (gemahlenem Malachit) hat man das künstliche nachgebildet, indem man eine Lösung von reinem eisenfreien Kupfervitriol noch lauwarm durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Alkali fällt, den Niederschlag mit heißem Wasser gut auswässert, trocknet und zur Erzielung verschiedener Nüancen Schwerspath, Zinkweiß oder Gips zusetzt. Die nicht glänzende Farbe ist nur selten gesucht, giebt aber als Oelfarbe nach und nach ein schönes, viel nachdunkelndes Grün. Unter dem Namen Braunschweiger Grün kommt bald dieselbe Verbindung in den Handel, bald arsenigsaures Kupferoxyd, bald ein Gemenge von Carbonat mit Schweinfurter Grün zur Erhöhung der Farbe. Man nennt das Kupfercarbonat auch wohl Mineralgrün, worunter indeß meist das Scheel'sche Grün verstanden wird.

2) Bergblau, worunter man eigentlich die gemahlene und geschlämmte reine Kupferlasur begreift, wird auch wohl das Kupferoxydhydrat (S. 1174) genannt, welches jedoch zuweilen kohlensaures Salz enthält und sich der Zusammensetzung $4\,CuO \cdot 3\,CO_2 + HO$ nähert. Fällt man eine concentrirte kalte Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Alkali, so entsteht anfangs ein blauer alkalihaltiger, bei längerem Stehen aber durch Ausziehen des Alkalis oder Verlust an Wasser grün werdender Niederschlag von der Zusammensetzung des Malachits. Der Niederschlag ist gleich grün, wenn man die Fällung bei 100° C. vornimmt, und geht erst bei 300° C. in wasserhaltiges schwarzes Kupferoxyd über.

Eigenschaften. Das kohlensaure Kupferoxyd ist als Malachit in Wasser unlöslich, nach Lassaigne löslich in 3833 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, löslich in wäßrigen Lösungen von Ammoniaksalzen, theilweise löslich in Lösungen fester kohlensaurer Alkalien und noch mehr löslich in alkalischen Bicarbonaten, löslich in wäßrigen Lösungen von Eisenoxydsalzen unter Fällung von Eisenoxydhydrat, leicht löslich in Säuren.

Anwendung. Als Farben, zur Darstellung von Kupferoxyd ꝛc.

Arsenigsaures Kupferoxyd. Dasselbe, von verschiedener Zusammensetzung, bildet die Grundlage für nachstehende grüne Farben:

1) Scheel'sches, Schwedisches oder Mineralgrün, arsenigsaures Kupferoxyd mit Oxydhydrat. Man löst 100 Pfd. Kupfervitriol in 500 Pfd. Wasser, fügt unter Umrühren eine Lösung von 10 bis 12 Pfd. arseniger Säure in 20 Pfd. Potasche (in einem kupfernen Kessel durch Kochen bereitet), dann Aetzalkalilauge hinzu, welche durch Behandlung von 90 Pfd. calcinirter Potasche oder 140 Pfd. krystallisirter Soda mit 60 Pfd. Kalk erhalten ist, läßt absetzen, wäscht 3 bis 6 Mal mit frischem Wasser aus, filtrirt auf Leinen, preßt die Masse zu $^1/_4$ bis $^3/_8$ Zoll dicken Lagen, trocknet diese, von den Preßtüchern abgenommen, auf Brettern, dann auf einem Trockenofen, weil dann die Farbe noch nachdunkelt und glänzender wird. Man erhält 49 bis 50 Pfd. Farbe.

Nach einer anderen Vorschrift versetzt man eine Auflösung von 1 Kil. Kupfervitriol in 12 Liter Wasser mit einer Lösung von 350 Gr. arseniger Säure in 1 Kil. gereinigter Potasche und 8 Liter Wasser, wobei 700 Grm. trockne Farbe erfolgen. Auch löst man wohl zur Herstellung feuriger Farben feingepulverte arsenige Säure in kochendem Wasser, fügt mehr Kupfervitriol, als oben angegeben, und dann einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron hinzu. Aetznatron statt des letzteren giebt zwar eine noch intensivere Farbe, dieselbe muß aber, da sie beim Trocknen sehr hart wird, etwas in Wasser aufgeweicht und dann an der Luft getrocknet werden, wo sie dann leichter zerreiblich wird. Ein eintretender gelber Farbenton wird durch Vermehrung des Kupfervitriolzusatzes beseitigt. Eine hellere, aber sehr brillante und glänzende Farbe erfolgt nach Habich, wenn man Kupfervitriol mit 12 bis 15 Proc. arseniger Säure in Wasser löst und durch zinksaures Kali fällt. Letzteres erfolgt, wenn man in einem gußeisernen Gefäße metallisches Zink mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, bis die Gasentwicklung nachläßt, wo dann das Alkali mit Zink gesättigt ist. 100 Pfd. Kupfervitriol geben mit 15 Pfd. Arsen und zinksaurem Alkali eine Ausbeute von 93 Pfd.

Das Scheel'sche Grün hat eine helle bis dunkle

Farbe, und zwar um so heller und ins Gelbgrüne ziehend, je mehr arsenige Säure man hinzufügt, und wird meist ohne Zusatz verarbeitet, weil es durch zugesetzte weiße Körper den glatten muschligen Bruch und seinen schönen Glanz verliert. Wegen ihrer geringeren Deckkraft wird die nach obigen Vorschriften in Schweden bereitete Farbe nicht häufig angewendet. Ein besser deckendes Product wird in Deutschland dadurch hergestellt, daß man eine kochende Lösung von 100 Pfd. eisenfreiem Kupfervitriol und 90 Pfd. guter calcinirter Potasche, in welcher etwa 33 Proc. von der Menge des Kupfervitriols arsenige Säure aufgelöst sind, unter Umrühren zusammengießt, den hellgrünen Niederschlag auswäscht und ihn in unregelmäßigen oder gepreßten Stücken trocknet.

2) Braunschweiger Grün (S. 1203). Man löst 100 Pfd. Kupfervitriol mit 2 Pfd. Weinstein in viel Wasser, fügt dazu eine Lösung von 6 Loth arseniger Säure in 10 Pfd. calcinirter Potasche und fällt mit Kalkmilch, aus 22 Pfd. Kalk (s. Kalkblau S. 1174) bereitet. Nach zweimaligem Auswaschen fügt man minderen Sorten bis 60 Pfd. Schwerspath zu, preßt zu langen vierkantigen Tafeln, welche zerschnitten an der Luft getrocknet werden. Die sehr hellgrünlich blaue Farbe, als Wasser-, Oel- und Kalkfarbe anwendbar, wird als Oelfarbe immer dunkler. Aehnlich, nur mit einem größeren Gehalt an arseniger Säure und deshalb grüner und intensiver, bereitet man das Neuwieder Grün (Gentele, Farbenfabrikation 1860, S. 247), unter welchem Namen aber auch mit Gips oder Schwerspath versetztes Schweinfurter Grün vorkommt.

3) Schweinfurter Grün*), arsenig-essigsaures Kupferoxyd, nach Ehrmann (Dingler's Journ. 52, 271) $3 (CuO . AsO_3) + CuO . C_4 H_3 O_3$ mit 31,29 Kupferoxyd, 58,65 arseniger Säure und 10,06 Essigsäure. Je nach der von der Darstellungsweise und der Reinheit der Farbe abhängenden Schönheit, oder nach dem Orte der Fabrikation, oder nach Chemikern, die sich mit seiner Darstellung beschäftigt haben, oder nach der Nüancirung mit Schwerspath, schwefelsaurem Bleioxyd und Chromgelb ꝛc., hat man dem Schweinfurter Grün eine Menge anderer Namen gegeben, als: Original-, Patent-, Neu-, Schön-, Moos-, Berg-, Papagay-, Mai-, Kaiser-, Casseler-, Kirchberger-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Schweizer-, Würzburger-, Neuwieder-, Brixener-, Zwickauer-, Baseler-, Eislebener-, Leobschützer-, Mitis- (nach dem Edlen von Mitis in Wien), Pickel- (nach Professor Pickel in Würzburg), Kurrer's-, Jasnüger-Grün (nach Prof. Jasnüger in Wien) ꝛc. Die Farbe soll nach Einigen von Ruß und Sattler in Schweinfurt im Jahre 1814, nach Anderen (Dingler's Journ. 9, 452; 52, 271) zu Anfang dieses Jahrhunderts von dem Edlen v. Mitis in Wien erfunden und als Mitis- oder Wiener-Grün in den Handel gebracht sein. Längere Zeit geheim gehalten, wurde von Liebig 1822 ein Verfahren zu seiner Darstellung bekannt gemacht, welches zur allgemeineren Verbreitung der Fabrikationsweise dieser Farbe beigetragen hat.

*) Erdmann's Journ. f. ökon. Chem. 7, 249; Dingler's Journ. 89, 54.

Bei der Darstellung des Schweinfurter Grüns kommt es darauf an, neutrales arsenigsaures Kupferoxyd zu bilden und dieses durch Digestion mit verdünnter Essigsäure in arsenig-essigsaures Kupferoxyd zu verwandeln, indem dabei aus je 4 Aeq. arsenigsauren Kupferoxyds 1 Aeq. arsenige Säure aus- und eine äquivalente Menge Essigsäure einzutreten scheint.

Die Lebhaftigkeit der Farbe beruht hauptsächlich auf ihrer krystallinisch körnigen Beschaffenheit, welche mit der Langsamkeit ihrer Bildung zunimmt; je feiner man die Farbe zerreibt, um so blässer wird dieselbe.

Als Kupfersalze wendet man entweder Grünspan oder Kupfervitriol an:

a) Darstellung mittelst Grünspans. Nach dem Schweinfurter Verfahren (Prechtl techn. Encykl. 9, 30) löst man 100 Pfd. feingemahlene arsenige Säure in 1500 Pfd. Wasser durch 5- bis 6-stündiges Kochen in einem kupfernen Kessel, erhitzt in einem zweiten kleineren Kessel 70 Pfd. basischen Grünspan, nachdem derselbe 10 bis 12 Stunden in 500 Pfd. Wasser eingeweicht, auf etwa 85° C., läßt $^2/_3$ der kochenden Arseniklösung und die ganze Grünspanlösung (letztere durch ein Kupfersieb zur Zurückhaltung von Traubenkernen und anderen Unreinigkeiten) in einer Holzbütte zusammenlaufen, läßt 2 bis 3 Stunden stehen, rührt um, fügt den Rest der Arsenlösung hinzu, rührt nochmals wenig um, wo sich dann statt des anfangs schmutzig gelbgrünen Niederschlages (arsenigsaures Kupferoxyd) ein dichter (Schweinfurter Grün) nach Eintritt der obigen Reaction der Essigsäure absetzt, dessen Farbe um so glänzender und intensiver wird, je größer oder körniger die Krystalle. Nach 24 Stunden zieht man die klare blaugrüne Flüssigkeit ab, schlägt die Farbe durch Haarsiebe, läßt sie auf leinenen Filtrirtüchern abtropfen und trocknen, wonach man sie zerreibt und in bedeckten Kästen siebt. Man erhält 70 bis 80 Pfd. fertige Farbe. Wendet man statt 70 Pfd. basischen 100 Pfd. neutralen (destillirten) Grünspan an, so erhält man ein noch schöneres Product (destillirtes Schweinfurter Grün), welches nicht abgesiebt zu werden braucht, weil es keine Unreinigkeiten enthält. Kommt es weniger darauf an, ein grobkrystallinisches, also minder schönes Product zu erhalten, so kann man das Grünspanpulver oder Brei davon gleich in die kochende Arsenflüssigkeit einrühren und entweder die Masse gleich ablassen oder zuvor kochen. Während der neutrale Grünspan sich völlig in Wasser löst, so thut dies der basische nur unvollständig, es bleibt drittel essigsaures Salz ungelöst, wird von der arsenigen Säure nicht völlig zersetzt und kann das Schweinfurter Grün verunreinigen, sowie auch wegen unvollkommener Zersetzung des basischen Salzes zu wenig freie Essigsäure entstehen, wodurch die Farbe sich verschlechtern kann. Die Flüssigkeit über dem gefällten Schweinfurter Grün wird bei Anwendung von basischem Grünspan bei einer der folgenden Bereitungen zur Auflösung der arsenigen Säure mit verwendet; bei Anwendung von neutralem Grünspan kann man durch Fällen mit einem Alkali und Behandeln des entstandenen Niederschlages von arsenig-

saurem Kupferoxyd mit Essigsäure noch eine mindere Sorte Schweinfurter Grün darstellen.

Ist der obige Vorgang bei der Bildung des Schweinfurter Grüns der wirkliche, so ist die nach der Schweinfurter Methode genommene Menge arsenige Säure (100 Pfd.) zu groß und bedarf es der Rechnung nach (wenn der blaue Grünspan 43, der grüne 49 Proc. Kupferoxyd enthält) nur resp. 56,4 und 64,3 Th. arseniger Säure auf 70 Th. Grünspan, welchem Verhältniß sich auch andere Vorschriften nähern. Ehrmann (Ann. d. Pharm. 12, 92) und Kastner (Buchner's Repertor. 13, 469) lösen 70 Th. Grünspan und 56 bis 63 Th. arsenige Säure (letztere in dem 12- bis 13-fachen Wasser), lassen die Lösungen, erstere durch ein Haarsieb, kochend zusammenfließen und kochen fort, bis der anfangs gelbgrüne Niederschlag die erwünschte Farbe erhalten hat. Sollte diese, wenn etwa der Grünspan zu kalt eingetragen oder das Kochen unterbrochen wäre, eine schmutzig gelbgrüne bleiben, so fügt man etwas Essig hinzu und kocht einige Minuten. Durch das Kochen wird zwar die Reaction beschleunigt, aber auch die Farbe wegen des feineren Korns weniger lebhaft. Ein schöneres grobkörnigeres Product erfolgt nach einigen Tagen, wenn man das zusammengegossene Gemisch in einem bis an die Halsmündung gefüllten Kolben mit dem gleichen Volum Wasser vermischt stehen läßt. — Liebig löst 4 Th. basischen Grünspan und 3 Th. arsenige Säure, jedes für sich, in einer hinreichenden Menge siedenden gewöhnlichen Essigs, mischt die Flüssigkeiten, dampft das klare hellgrüne Gemisch ab und filtrirt den zuerst entstehenden geringen gelben Niederschlag, von den Beimengungen des Essigs herrührend, ab, worauf sich der Grünspan in größerer Menge abscheidet. — Kreuzburg (Kastner's Arch. 17, 285) nimmt auf 70 Grünspan 51 bis 56 arsenige Säure; nach Karmarsch erfolgt mit 70 arseniger Säure noch ein schönes Grün, dagegen ein minderes mit 60 Th.

b) Darstellung mittelst Kupfervitriols. Die hierher gehörigen Methoden empfehlen sich wegen größerer Billigkeit und sind zur Zeit meist in den Fabriken angewendet. Man setzt entweder den Kupfervitriol zuvor durch Mischen mit essigsauren Salzen (essigsaurem Natron, essigsaurem Kalk ꝛc.) in essigsaures Kupferoxyd um (Gentele, Farbenfabrikation. 1860, S. 256) oder zersetzt denselben direct durch arsenige Säure und wendet später Essigsäure an. Nach Braconnot löst man 3 Th. Kupfervitriol in wenig Wasser, vermischt die heiße Flüssigkeit mit einer ebenfalls heißen und concentrirten Lösung von 4 Th. arseniger Säure in 4 Th. Potasche und behandelt den schmutzig grünen Niederschlag mit 3 Th. concentrirtem Holzessig, worauf derselbe an Volum abnimmt und ein schön grünes krystallinisches Pulver entsteht, wenn man ihn einige Stunden nach dem Mischen nach eingetretenem Häutchen auf der Oberfläche erhitzt. Dann wird sogleich filtrirt und ausgewaschen, um eine Abscheidung von arseniger Säure zu vermeiden. — Nach Fuchs' Vorschrift in Schweinfurt werden 50 Pfd. Kupfervitriol und 10 Pfd. Kalk in $1\frac{1}{2}$ bayer. Eimern gutem Essig gelöst, zu dieser Lösung gießt man eine kochend heiße Auflösung von 50 Pfd. weißem Arsenik möglichst schnell, rührt einige Mal um, läßt klären, benutzt die abgezogene klare Flüssigkeit zum nächsten Lösen der arsenigen Säure, filtrirt, wäscht aus, trocknet, reibt fein, siebt und reibt die Farbe mit etwas Salzwasser noch einmal an.

Was die Eigenschaften des Schweinfurter Grüns anbetrifft, so besteht dasselbe aus einem smaragdgrünen Pulver in mikroskopischen Kryställchen, um so dunkler, je größer letztere. Die dunkleren Nüancen werden theurer bezahlt, als die helleren, erstere gehen aber beim Zerreiben in letztere über und es kommt die Farbe im Handel als krystallinisches Pulver (Schweinfurter Grün) und als amorphes (Englisch Grün) vor; ersteres deckt zwar weniger gut, giebt aber einen feurigeren Anstrich. Unlöslich in Wasser, aber beim längeren Kochen damit unter Verlust an Essigsäure sich bräunend, völlig löslich in Ammoniak, in concentrirter Essigsäure oder Mineralsäuren löslich unter Abscheidung von arseniger Säure; fixe Aetzalkalien scheiden Kupferoxydhydrat daraus ab, welches beim Kochen damit erst in schwarzes Oxyd, dann in orangerothes Oxydul unter Bildung von arsensaurem Alkali übergeht. Nur $\frac{1}{3}$ der arsenigen Säure geht hierbei in Arsensäure über und man erkennt beide in dem alkalischen Filtrat, wenn man mit Salpetersäure neutralisirt und allmälig salpetersaures Silberoxyd hinzutropft, wo dann erst ein rothbrauner, dann ein gelber Niederschlag resp. von arsensaurem und arsenigsaurem Silberoxyd erfolgt. Mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Alkohol digerirt, entsteht eine Lösung von Kupferchlorid und arsenige Säure bleibt zurück.

Man verwendet Schweinfurter Grün als Oel- und Wasserfarbe; mit Oel deckt dasselbe nicht besonders, trocknet aber ziemlich gut und wird von Licht und Luft nicht verändert, wohl aber durch Schwefelwasserstoff gebräunt und auf frischem Kalk unter Entziehung der Essigsäure in gelbgrünes arsenigsaures Kupferoxyd umgewandelt. Durch Vermischen mit Schwerspath, Gips oder schwefelsaurem Bleioxyd stellt man verschiedene Farbennüancen mit wechselndem Preise und besonderen Namen (S. 1205) dar; durch Vermischen mit Chromgelb entstehen gelbliche Töne (Papagei-, Kasseler, Baseler Grün ꝛc.). Nach Reitler (a bis c) und Reinhard (d und e) hatten hierher gehörige Farben nachstehende Zusammensetzung:

	Schweinfurter Grün.				Papageigrün.
	a.	b.	c.	d.	e.
Kupferoxyd	33,125	29,370	29,181	34,31	21,77
Arsenige Säure	56,080	48,070	46,839	52,42	40,28
Essigsäure	8,095	6,628	10,230	8,86	6,20
Schwerspath	—	13,432	11,250	—	25,19
Chromf. Bleioxyd	—	—	—	14,41	6,56
Wasser	2,500	2,500	2,500	—	—

Bei dem schwankenden Verhältniß zwischen Essig- und arseniger Säure läßt sich eine chemische Formel nicht aufstellen.

Reine Farbe löst sich bei einer Prüfung in Säuren und Ammoniak völlig auf und braust mit ersteren nicht (kohlensaures Kupferoxyd). Thon, Gips und Schwerspath beigemengt bleiben in Säuren ungelöst, ein Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak in

saurer Lösung deutet auf Thonerde, Kalkerde und Magnesia. Eine Beimengung von Chromgelb veranlaßt beim Lösen in Salzsäure, Verdünnen und Zusatz von Schwefelsäure einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd; kocht man das Filtrat mit Weingeist und fügt dann kohlensaures Ammoniak hinzu, so wird Chromoxydhydrat gefällt. Vom arsenigsauren Kupferoxyd (Scheel'sches Grün) unterscheidet sich das Schweinfurter Grün durch den ekelhaften, eigenthümlichen, zu Thränen reizenden, giftig wirkenden Geruch nach Alkarsin ($C_4H_{12}As_2O$) beim Erhitzen in der einseitig geschlossenen Glasröhre.

Das Schweinfurter Grün ist von allen Kupferarsenfarben am giftigsten und zwar nicht allein durch die häufig darin enthaltene freie arsenige Säure, sondern auch ganz rein, weshalb bei seiner Bereitung und Verwendung die größte Vorsicht beobachtet werden muß*). In den meisten Staaten ist deshalb auch die Anwendung der Farbe durch Gesetze beschränkt. Tapeten und Anstriche, welche Schweinfurter Grün enthalten, können an feuchten Wänden der Wohnzimmer für die Gesundheit schädlichen Arsenwasserstoff entwickeln**), wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung des feuchten Leims. Mit Schweinfurter Grün gefärbte Kleiderstoffe (Tarlatan) sind wegen ihrer Schädlichkeit für die Trägerinnen kaum noch in Anwendung***).

Zur Nachweisung von Arsen in Tapeten gießt man nach Reinsch auf 1 Zoll langes und 3 bis 4 Linien breites Kupferblech in einem Probirglase mäßig verdünnte Salzsäure und erwärmt einige Zeit, wo dann das Blankbleiben des Kupfers die Abwesenheit von Arsen in der Säure anzeigt. Hierauf thut man ein Stückchen Tapete hinzu, erwärmt einige Zeit und läßt erkalten, wo sich dann ein Arsengehalt auf dem Kupfer als grauer Metallspiegel zeigt (S. 1050). Man spült das Blech mit destillirtem Wasser sorgfältig ab, trocknet dasselbe mit Fließpapier, schiebt es in ein trocknes Reagensröhrchen und erhitzt über der Lampe, indem man die Oeffnung des Gläschens fest verschließt. Hierbei giebt das flüchtig werdende Arsen arsenige Säure, welche als weißer Ring am Glase erscheint. Löst man letzteren in wenig destillirtem Wasser, so giebt ammoniakalische Silberlösung gelbes Salz, oder man spült den Ring mit verdünnter Salzsäure weg und fällt durch Schwefelwasserstoff. Auch kann man ein Stück Tapete mit Ammoniak ausziehen, die Lösung mit reiner Salzsäure neutralisiren und dann im Marsh'schen Apparat (I. 653) prüfen. Auch manche graue Farbenüancen enthalten Arsen. In Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 5, S. 201 sind die Grenzen einiger Arsenikreactionen angegeben.

Als Ersatz für das Schweinfurter Grün sind neuerdings verschiedene arsenfreie Kupferfarben*) dargestellt (I. 768). Als solche sind empfohlen: Chromoxyd und manche seiner Salze (II. 760); Gemenge von grünen arsenfreien Kupferfarben und chromsaurem Bleioxyd, wie ein solches nach Struve von folgender Zusammensetzung jetzt in der Industrie im ausgedehnten Maße Anwendung findet:

Basisch kohlensaures Kupferoxyd	80,24
Chromsaures Bleioxyd	13,65
Eisenoxyd	0,77
Kohlensaurer Kalk	2,65
Feuchtigkeit	2,58
Verlust	0,11

Zinnsaures Kupferoxyd (II. 778), nach Gentele auf folgende Weise darzustellen: Auflösen von 125 Th. Kupfervitriol in Wasser, von 59 Th. Zinn in Königswasser, Vermischen beider Lösungen und Fällen durch Natronlauge; oder Glühen von 59 Zinn mit 100 Natronsalpeter, Auslaugen des zinnsauren Natrons mit verdünnter Aetzlauge und Zusatz der Lauge zur Kupfervitriollösung, Auswaschen und Trocknen des entstandenen rothgelben Niederschlages, der dabei schön grün wird; oder Lösen von 59 Zinn in Salzsäure bis eben zur Sättigung, Zusatz der Lösung zu 125 Th. gelöstem Kupfervitriol, wo dann der entstandene weiße Niederschlag allmälig grün wird.

Elsner's Grün, giftfreies Grün, entsteht, wenn man zu einer Kupfervitriollösung eine Abkochung von Gelbholz, die mit 1 Proc. Leim in Wasser gelöst vermischt ist, dann 10 bis 12 Proc. Zinnsalz fügt, mit Kali- oder Natronlauge fällt und mit etwas Aetzlauge nachbläut. Das Grün wird beim Trocknen etwas bläulicher und um so gelblicher, je mehr Gelbholzabkochung man anwendet. — Grünem Ultramarin (s. blaues Ultramarin) werden wohl zur Erhöhung der Intensität der Farbe andere Farben (Indigo, gelbe Zinnlackfarbe) beigemischt, welche aber auf dessen Beständigkeit ungünstig einwirken (Gentele l. c. S. 290).

Viertelschwefelsaures Kupferoxyd $2(4CuO . SO_3) + 7HO$ entsteht nach Casselmann (Dingler's Journ. 178, 412) durch Versetzen siedend heißer Lösungen von Kupfervitriol mit den essigsauren Salzen der Alkalien, der Magnesia, des Mangan-, Kobalt-, Nickeloxyduls, des Zink-, Cadmium- und Kupferoxyds; am besten verwendet man Lösungen von 3 Aeq. essigsaurem Natron und 4 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd $4(CuO . SO_3) + 3(NaO . C_4H_3O_3) + 3HO = 3(NaO . SO_3) + 4CuO . SO_3 + 3C_4H_4O_4$. Der Niederschlag entsteht auch durch Vermischen siedend heißer Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit ameisen-, propion- und valeriansaurem Natron; ferner

*) Stöckhardt, Schrift über die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung der Farben S. 23 u. 94; Chevalier, über die Krankheiten, welchen die Arbeiter ausgesetzt sind, die das Schweinfurter Grün und damit gefärbte Tapeten bereiten, in Dingler's Journ. 103, 235; Chevalier, Untersuchungen über die Gefahren, welche das Schweinfurter Grün, das Arsenikgrün ꝛc. durch Anwendung in den Gewerben verursachen, und Mittel zu ihrer Verhütung. Deutsch von Will. Artus. 2. Aufl. Weimar 1866; L. Bley im Archiv d. Pharm. 102, 148; Vergiftung durch Schweinfurter Grün in Dingler's Journ. 97, 74; Leich, Zusammenstellung der giftigen und nicht giftigen Farben im Archiv d. Pharm. v. Bley und Ludwig 120, 1.

**) Dingler's Journ. 108, 143; 157, 212; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1860, S. 654; Eulenberg, Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen. Braunschweig 1863, S. 43.

***) Dingler's Journ. 155, 465; 156, 79.

*) Dingler's Journ. 97, 442; 105, 130; 106, 157; 108, 143; Archiv d. Pharm. 104, 42.

durch Zersetzung einer auf 95° C. erhitzten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd durch siedend heiße Lösung von schwefelsaurem Natron (von Natron, Kupferoxyd rc.), z. B. $NaO . SO_3 + 4 (CuO . C_4 H_3 O_3) + 3 HO = 4 CuO . SO_3 + NaO . C_4 H_3 O_3 + 3 C_4 H_4 O_4$; ferner durch Erhitzen von Kupfervitriollösung mit durch Kali gefälltem Kupferoxydhydrat oder durch Kreide und Auswaschen des Gipses mit viel Wasser. Wendet man statt des Kalks Dolomit an, so erhält man als nutzbare Nebenproducte Bittersalz und Kohlensäure (Dingler's Journ. 155, 191). Die schön hellgrüne körnige Farbe, nächst dem Schweinfurter Grün die schönste unlösliche Kupferverbindung, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, auch in schwefelsaurem Kupferoxyd etwas löslich. Nach Reindel (Erdmann's Journ. 100, 1) besteht das durch Einfließen von Aetzkalilösung in siedende Kupfervitriollösung gebildete blaugrüne Salz aus $7 CuO . 2 SO_3 + 7 HO$. Field (Liebig's Jahresber. 1862, S. 215) stellte dafür früher die Formel $4 CuO . SO_3 + 4 HO$ auf.

Essigsaures Kupferoxyd (Grünspan, Aerugo nobilis, Verdet, Verdigris). Je nach dem Sättigungsgrad der Essigsäure durch Kupferoxyd unterscheidet man nachstehende Sorten Grünspan, welche mit dem im gemeinen Leben auch als Grünspan bezeichneten, aus Kupfer bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit gebildeten $2 CuO . CO_2 + HO$ nicht zu verwechseln sind:

A) Neutraler, destillirter, krystallisirter Grünspan (Vert destillé, vert en grappes, crystallized verdigris), $CuO . C_4 H_3 O_3 + HO$ mit 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure und 9 Wasser.

Darstellung. Diese geschieht hauptsächlich im südlichen Frankreich in der Umgegend von Montpellier durch Behandlung von basischem Grünspan mit Essigsäure, sonst aber auch durch Umsetzen von Kupfervitriol mit essigsauren Salzen.

1) Aus basischem Grünspan und Essigsäure. Man erwärmt, ohne die Siedhitze zu erreichen, 1 Th. trocknen und 2 Th. frisch bereiteten noch feuchten basischen Grünspan mit 4 Th. destillirtem Essig oder einer entsprechenden Menge Holzessigsäure unter öfterem Umrühren, läßt, wenn nichts mehr in Lösung geht, also die dunkelgrüne Lösung nicht mehr dunkler wird, klären, verdampft die abgezogene klare Lauge bis zur Salzhaut und schöpft sie zur Krystallisation in glasirte irdene Gefäße (in England oulas genannt), deren jedes zwei oder drei etwa 1 Fuß lange und bis auf zwei Zoll von dem oberen Ende aufgespaltene Holzstäbe, mit eingeklemmten Holzstückchen in den Spalten, enthält. In einem gelind und gleichmäßig geheizten Zimmer findet die Krystallisation während etwa 14 Tagen hauptsächlich an den Holzstäben Statt, welche dann herausgenommen, mit ihren Krystallgruppirungen getrocknet und gewöhnlich 5 bis 6 Pfd. schwer verkauft werden. Ein geringer Ueberschuß von Säure soll die Krystallisation begünstigen. Die Mutterlauge setzt man einem folgenden Sude zu, extrahirt den Rückstand im Kessel nochmals mit Essigsäure, wo er dann aus Traubenüberresten, metallischem Kupfer und mehrbasischem essigsauren Kupferoxyd besteht, setzt ihn unter häufigem Umrühren und Befeuchten mit Essigsäure auf Holzbrettern in zolldicken Lagen der Luft aus und fügt dann die grünspanhaltige Masse beim Auflösen in Essigsäure mit zu.

2) Aus Kupfervitriol und essigsauren Salzen (Bleizucker, essigsaurem Baryt oder Kalk). Mischt man Kupfervitriol und essigsauren Kalk (Polyt. Centralbl. 1861, 166. 623) im Verhältniß ihrer Aequivalentgewichte, so bleibt in der vom Gips abgezogenen klaren Flüssigkeit immer etwas schwefelsaurer Kalk in Lösung und scheidet sich demnächst beim Abdampfen als essigsaure Kupferoxyd-Kalkerde ab, welche man wohl in England statt Grünspan, von demselben aber durch seine blaue Farbe zu unterscheiden, verkauft hat. Man verhütet den durch diese Krystallbildung entstehenden Verlust an essigsaurem Kupferoxyd dadurch, daß man Holzessigsäure von etwa 10 Proc. Säuregehalt bis zum Aufhören der sauren Reaction mit dünnem Kalkbrei versetzt, die geklärte Lösung in einem Kessel zum Kochen bringt und die siedende Lösung ebenfalls kochend in die in eine Holzbütte abgelassene Lösung von Kupfervitriol in 3 Th. Wasser so lange hinzufügt, bis eine genommene Probe damit keinen Niederschlag mehr giebt. Ein etwa zu großer Zusatz von essigsaurem Kalk muß durch Kupfervitriollösung beseitigt werden. Hat sich nach 1 bis 2 Stunden der Gips abgesetzt, so läßt man die abgezogene klare Lösung mit etwas Essigsäure 10 bis 15 Minuten lang in einem kupfernen Kessel stark aufkochen, wobei sich ein noch etwaiger Gipsgehalt, sowie dem Kupfervitriol beigemengtes Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd abscheidet. Die abermals geklärte Lösung wird besser in einer Holzbütte mittelst durch ein Schlangenrohr zugeleiteten Wasserdampf als durch freies Feuer abgedampft, weil bei eintretendem Kochen die Flüssigkeit sich zersetzt und in der concentrirten Lösung leicht Grünspan absetzt, welcher nur bei einmaligem Aufkochen in ein graugrünes Pulver von zweifach basisch essigsaurem Kupferoxyd zerfällt. Nachdem das Abdampfen nur bis zum Entstehen einer liniendicken Salzhaut fortgesetzt und dann die verdampfte Essigsäure durch Zusatz von etwas concentrirter Essigsäure ergänzt ist, läßt man in der bedeckten Bütte die Flüssigkeit etwa ½ Stunde stehen, bringt sie dann in kleine hölzerne Krystallisirgefäße, rührt öfters um, läßt das entstandene feine Krystallmehl auf Tüchern abtropfen und trocknet es in Formen oder kleinen Broden. Das Product enthält nur etwa 2 Proc. Verunreinigungen. Die Mutterlauge setzt man beim nächsten Sud vor dem Aufkochen statt Säure zu. Die Waschwasser vom ersten Gipsniederschlag fügt man der Grünspanlösung beim Eindampfen zu, die beiden folgenden verwendet man zum Auflösen von Kupfervitriol und die letzten zum Auswaschen des Gipses. — In eine erwärmte Auflösung von 190 Th. Bleizucker oder 154½ Th. krystallisirtem essigsauren Baryt gießt man 125 Th. aufgelösten Kupfervitriol eimerweise hinzu, bis ein weiterer Niederschlag nicht mehr entsteht, dessen Ueberschuß nöthigenfalls nach Ausweis einer genommenen Probe durch Hinzufügen von Kupfervitriollösung wieder weg-

zunehmen ist, läßt den grünlichen Niederschlag, welcher immer etwas Kupfer mit niederreißt und mehrmals ausgewaschen werden muß, sich absetzen, dunstet die abgezogene klare Lauge in einem kupfernen Kessel bei 60 bis 80° C. so weit ab, daß beim Ausschöpfen einer Probe in einer Tassenschale sich deutliche Krystalle darin absetzen, hängt dann bei unterlassener Feuerung Schnüre an Stangen in die Lösung und läßt krystallisiren. — 144 Th. krystallisirte Soda werden mit Essig gesättigt, die Lösung etwas concentrirt, darin 125 Th. Kupfervitriol gelöst und die Flüssigkeit so gebraucht, insofern das darin enthaltene Glaubersalz bei Anwendung der Lösung zu gewissen Farben nicht schadet.

Eigenschaften. Der destillirte Grünspan krystallisirt in tief blaugrünen, dem monoklinoedrischen Systeme angehörigen Prismen, durch Verwittern einen hellgrünen Anflug erhaltend, löslich in 5 Th. siedendem Wasser und in 13,4 Th. Wasser von 20° C. Die gesättigte Lösung enthält an ihrem Siedpunkte (101,1°) 16,5 Proc. trocknes Salz. Die verdünnte wäßrige Lösung zerlegt sich beim Kochen in ein dreibasisches Salz, $3\,CuO\,.\,C_4H_3O_3 + 2\,HO$, und Essigsäure, indem die Flüssigkeit braun und sauer wird. Schweflige Säure in die nicht bis zum Sieden erhitzte Lösung geleitet, erzeugt ein Doppelsalz in glänzend rothen Krystallen von schwefligsaurem Kupferoxydul und Oxyd (Liebig-Kopp's Jahresber. 1861, S. 312). Beim schnellen Erhitzen an der Luft entzünden sich die Krystalle und verbrennen mit schön grüner Flamme. Die wäßrige Lösung giebt beim Erhitzen mit Zucker metallisches Kupfer und Oxydulhydrat. Die Holländer haben dem Product den irreleitenden Namen destillirter Grünspan gegeben, um seine Darstellungsweise zu verschleiern.

Anwendung. Hauptsächlich in der Färberei zum Schwarzfärben (II. 768), beim Zeugdruck, als Saftfarbe und zur Darstellung von Schweinfurter Grün (S. 1206).

B. Basischer, gemeiner, roher Grünspan, wasserhaltiges basisches essigsaures Kupferoxyd, kommt als blauer und grüner Grünspan, verschieden in der Zusammensetzung und den Eigenschaften in Folge verschiedener Darstellungsmethoden, vor. Derselbe wird ebenfalls hauptsächlich im südlichen Frankreich (Montpellier, Grenoble), aber auch in Deutschland, England und anderen Ländern producirt.

1) Blauer, französischer Grünspan, der Hauptsache nach halbessigsaures Kupferoxyd (vielleicht neutrales essigsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat), $2\,CuO\,.\,C_4H_3O_3 + 6\,HO$ mit 43,2 Kupferoxyd, 27,5 Essigsäure und 29,3 Wasser.

Darstellung. Die Darstellung desselben geschieht mittelst metallischen Kupfers und Weintrestern. Weintreber oder Trester, welche in Folge unvollkommener Auspressung der Weintrauben noch viel Most (Zucker) zurückhalten müssen, werden zu Montpellier in Fässer oder 16 Zoll hohe, mitten 14 Zoll und oben 12 Zoll weite Töpfe, in welche die Luft Zutritt hat, locker vertheilt und mit Strohmatten bedeckt der Essiggährung ausgesetzt, nachdem man die Trester zuvor in Fässer eingestampft an einem kühlen Orte bis nach Beendigung der Weinlese aufbewahrt hat. Alsbald zerfällt der Zucker durch geistige Gährung in Kohlensäure und Alkohol, welcher letztere durch die Luft in Essigsäure übergeführt wird, was unter Erhitzen der Masse auf 35 bis 40° während etwa 3 Tagen geschehen zu sein pflegt. Durch Umrühren derselben und Heizung des Locals läßt sich der Proceß beschleunigen, wenn er einen zu langsamen Verlauf nehmen sollte. Bei zu raschem Fortschreiten desselben verflüchtigt sich zu viel Alkohol und Säure. Der Proceß ist vollendet, wenn eine 24 Stunden lang in die Masse gesteckte Kupferplatte sich gleichmäßig mit einem grünen Beschlag, aber nicht an der unteren Seite mit grünen Tropfen bedeckt (schwitzt), weil sonst die Temperatur zu hoch ist. Man muß dann noch 24 Stunden warten, ehe man wieder einen Probeversuch anstellt. Bei zu lange fortgesetztem Proceß tritt leicht Fäulniß ein. Wendet man nochmals mit Wasser ausgepreßte Trester (also die von petiotisirtem Wein) an, so gehen diese bei ihrem geringen Zuckergehalt leicht in Fäulniß über. Behuf Umwandlung in Grünspan werden 4 bis 6 Zoll lange, 3 Zoll breite und ½ Linie dicke Kupferbleche (meist Ueberreste von Schiffsbeschlägen) von etwa 6 bis 8 Loth Gewicht durch Hämmern auf einem Ambos gedichtet und gereinigt, dann auf Kohlenfeuer über Handwärme erhitzt und in 16 Zoll hohen und 14 Zoll weiten irdenen Töpfen mit wenigstens 1 Zoll dicken Treberlagen geschichtet, so daß ein Topf 120 bis 160 Platten im Gewichte von 30 bis 40 Pfd. enthält. Bereits zur Grünspanbereitung gebrauchte Platten kann man direct verwenden, neue werden zuvor mit in Grünspanlösung getauchter Leinwand abgerieben, weil sie sonst zwischen den Trebern schwarz werden. Die behuf möglichen Luftzutritts lose mit Strohgeflecht bedeckten Töpfe läßt man 10 bis 20 Tage an einem feuchten Orte (Keller) bei 10 bis 12° stehen, bis die Masse oberflächlich weißlich erscheint und eine herausgezogene Kupferplatte eine dünne grüne, aus seidenglänzenden Kryställchen bestehende Schicht zeigt. Hierauf werden die Platten herausgenommen, behuf des Trocknens auf die hohe Kante eine gegen die andere gelehnt, in schwachen Wein, schwachen Weinessig oder Wasser getaucht und wieder trocknen gelassen, welche Procedur 6 bis 8 Mal wiederholt wird (erster, zweiter, dritter ꝛc. Wein), indem man die Platten jedesmal eine Woche trocknen läßt. Hierdurch erzeugt sich allmälig eine 1½ bis 2 Linien dicke hellblaue Grünspankruste und das ursprüngliche neutrale Salz ist in ein basisches durch Aufnahme von gebildetem Kupferoxyd umgewandelt. Man kratzt die Grünspandecke ab, knetet sie mit Wasser in einem Holztroge an, thut den Teig in weißgaare Lederbeutel von 1 Fuß Länge und 10 Zoll Durchmesser, preßt diese in viereckigen Formen und läßt sie an der Luft und an der Sonne trocknen, wobei sie 40 bis 50 Proc. an Gewicht verlieren. Die Masse ist hinreichend trocken, wenn ein durch das Leder gestoßenes Messer dieselbe nur schwierig durchdringt. Auch kommt der Grünspan in Kugeln in den Handel und pflegt dann weniger rein zu sein,

als der in Säcken. Von 100 Th. Kupfer erhält man etwa 12 bis 15 Th. abgekratzten Grünspan.

Nach neueren Angaben von Saintpierre (Monit. scientif. 1865, p. 831) ergeben im südlichen Frankreich 3 Scheffel Weintrester mit der erforderlichen Menge Kupfer 41 Kil. feuchten Grünspan mit 8,6 Kil. Kupfer, entsprechend 20 Kil. trockner und 20,5 Kil. scharf getrockneter Waare (Verdet extrasec). Die Arbeiten in den Grünspanfabriken Montpelliers (fast jeder Weinproducent hat seinen Grünspankeller) werden ausschließlich von Weibern besorgt, deren jedes wöchentlich 60 Kil., also jährlich 3000 Kil. feuchten Grünspan liefert.

Nach einem von Schnitzer (Polyt. Centralbl. 1861, S. 179) empfohlenen Verfahren werden die Weintrester von der Weinpresse in einem mit glasirten Backsteinen ausgemauerten Raum einige Wochen lang der Essiggährung ausgesetzt, bis eine vom Haufen genommene Probe stark nach Essig riecht. Hierauf schichtet man Kupferplatten mit den Trestern zu einer 2 Fuß hohen Lage auf und erkennt die Reife der Platten nach 3 bis 4 Wochen an der oberflächlich begonnenen Bildung von haarförmigen weißen Nadeln. Man bringt sodann die Bleche in einen gelind erwärmten, mit Wasserdampf gefüllten Raum, taucht sie kurze Zeit in laues Wasser und lehnt sie vertical an Ständer des feuchtwarmen Raums, wo sich dann durch Wasser- und Kupferoxydaufnahme nach etwa 3 Wochen aus der früheren harten und dünnen Grünspankruste eine dickere sammetweiche Haut gebildet hat, die man mit einem kupfernen Messer abkratzt. Man formt die Masse entweder zu Kugeln oder durch Pressen in einem cylindrischen mit Bast umgebenen Sack in Cylinderform.

Eigenschaften. Hellgrünlich blaue, aus feinen fest zusammenhängenden Krystallschuppen bestehende glanzlose harte Masse, schwer zu zerschlagen und dabei stäubend, auf dem Bruche hier und da seidenglänzend schimmernd, nach dem Zerreiben hellblau. Enthält gewöhnlich geringe Mengen von Traubenresten, metallisches Kupfer, essigsaures Kupferoxydul und wasserhaltiges halbkohlensaures Kupferoxyd, auch wohl beigemengten Gips. Ein von Philipps (Dingler's Journ. 5, 377) untersuchter französischer Grünspan enthielt 43,5 Kupferoxyd, 29,3 Essigsäure, 25,2 Wasser und 2,0 fremde Beimengungen. Beim Behandeln mit wenig Wasser schwillt der blaue Grünspan unter starkem Erhitzen zu einer blaugrünen weichen Masse auf, bei mehr Wasser entstehen lösliches neutrales ($CuO . C_4H_3O_3 + HO$) und $^2/_3$ essigsaures Kupferoxyd ($3 CuO . 2 C_4H_3O_3 + 5 HO$) und unlösliches $^1/_3$ essigsaures Salz in hellblauen Schuppen ($3 CuO . C_4H_3O_3 + 2 HO$). Bei noch mehr Zusatz von Wasser, namentlich beim Erwärmen zersetzen sich sämmtliche dieser Verbindungen in der Weise, daß neutrales Salz in Lösung geht und ein Gemenge von drittel essigsaurem Salz mit einer schwarzbraunen überbasischen Verbindung von Kupferoxyd mit wenig Essigsäure (z. B. $48 CuO . C_4H_3O_3 + 12 HO$) zurückbleibt, weshalb, wenn Grünspan mit Wasser zu behandeln ist, man nur wenig von letzterem (höchstens das 4- bis 6-fache) bei niedriger Temperatur anwenden darf, insofern keine Zersetzung eintreten soll. Reiner Grünspan löst sich vollständig in Ammoniak, Schwefelsäure und verdünnter Essigsäure. Als Verfälschungen kommen darin Kreide, Kupfervitriol, essigsaurer Kalk, Bimsteinpulver &c. vor.

Anwendung. Zur Darstellung von Schweinfurter Grün und anderen Farben, in der Färberei, beim Zeugdruck, in der Pharmacie, zur Bereitung des Glühwachses bei der Feuervergoldung (II. 1509), als Oel- und Wasserfarbe. Als Oelfarbe wird er meist mit Bleiweiß zusammengerieben, wo sich dann basisch essigsaures Bleioxyd und kohlensaures Kupferoxyd bildet. Letzteres giebt dem Anstriche anfangs eine hellblaue Farbe, die aber immer mehr in ein schönes Grün übergeht. Durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Grünspan oder Kupfervitriol, Salpeter und Alaun, Zusatz von Kampher nach dem Schmelzen, Ausgießen der Masse auf ein kaltes Blech erfolgt Kupferalaun (Lapis divinus, Lapis ophthalmicus St. Ives), welcher in Wasser aufgelöst Augenwasser giebt.

2) Grüner, englischer oder deutscher Grünspan, hauptsächlich $^2/_3$ essigsaures Salz, $3 CuO . 2 C_4H_3O_3 + 6 HO$, im Gemenge mit $^1/_3$ essigsaurem Kupferoxyd, neutralem Salz und etwas kohlensaurem Kupferoxyd, demnach von variabler Zusammensetzung, z. B. aus 43,25 bis 44,25 Kupferoxyd, 28,30 bis 29,62 Essigsäure, 28,45 bis 25,51 Wasser und 0,62 Unreinigkeiten. Berzelius fand in einer sehr grünen Sorte 49,86 Kupferoxyd, 36,66 Essigsäure und 13,48 Wasser nebst fremden Beimengungen. Derselbe wird in manchen Gegenden Frankreichs (Grenoble), aber auch in Schweden, England und Deutschland dargestellt.

Darstellung. Kupferplatten werden in Schweden mit essiggetränkten Flanelllappen in hölzerne Gefäße schichtweise eingelegt, die Lappen alle 3 Tage mit Essig getränkt, bis sich die Platten nach etwa 14 Tagen mit einer Grünspanschicht überzogen haben. Dann werden die Kupferplatten durch Zwischenlegung kleiner Kupferstücke so mit den Lappen geschichtet, daß Zwischenräume behuf des Luftzutritts entstehen, und alle 6 Tage mit Wasser befeuchtet, wo sich dann nach 6 Wochen eine hinreichend dicke Grünspankruste erzeugt hat, welche abgeschabt wird. — In Grenoble werden die Kupferplatten in flachen Kufen auf Gittern, ohne sich zu berühren, aufgestellt und unter öfterem Benetzen mit starkem Essig dem Luftzutritt ausgesetzt. Oder man erhitzt durch eingeführte Dampfröhren auf dem Boden der Kufen befindlichen Essig, dessen Dämpfe dann auf das Kupfer einwirken.

Eigenschaften. Das grüne Salz, welches bei längerer Einwirkung der Luft auch bläulich wird, enthält im Allgemeinen mehr Kupferoxyd und Essigsäure, als das blaue, kann aber auch, wenn der Gehalt an drittel essigsaurem Salz geringer ist, ebenso viel Kupferoxyd enthalten, als das blaue Salz, dagegen immer mehr Essigsäure. Durch Anwendung des Essigs erhält man ein reineres Product, als bei Weintrestern, welche Kerne, Schalen &c. dabei zurücklassen. Zu Wasser und Säuren verhält sich das grüne Salz wie das blaue. Pécholier und Saintpierre (Polyt. Centralbl.

1864, S. 906) haben durch Untersuchungen ermittelt, daß der Grünspan in größeren Dosen sehr giftig, in kleinen und selbst oft wiederholten Gaben unschädlich ist. Grünspanstaub bewirkt allerdings, wie andere pulverförmige Körper, örtliche Leiden (Entzündung der Respirationswerkzeuge und der Schleimhäute der Augen) und veranlaßt leicht Ophthalmien, Bräune und Husten; durch ein vorgebundenes Tuch kann man aber die Luftwege vor dem Eindringen des Staubes schützen und dann ist der Aufenthalt und das Arbeiten in den Grünspanfabriken als unschädlich zu betrachten.

Das grüne Salz wird wie das blaue angewendet, als Farbematerial deckt letzteres besser als ersteres. Durch trockene Destillation erhält man mit Aceton verunreinigte Essigsäure (Kupfergeist, Kupferspiritus), welcher Name früher nicht selten für Essigsäure gebraucht wurde.

Reiner Grünspan löst sich ohne Rückstand in Essigsäure; ein Rückstand kann aus Weintraubenrückständen, metallischem Kupfer und anderen Beimengungen bestehen. Letztere geben sich auch als ein Niederschlag in der essigsauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak zu erkennen.

Quantitative Bestimmung des Kupfers.

Diese geschieht am häufigsten:

1) Als metallisches Kupfer. Nach Analogie des S. 981 angegebenen Probirverfahrens fällt man das Kupfer mittelst reinen Zinks aus schwefel- und salzsauren, nicht salpetersauren Lösungen, welche frei von anderen durch Zink fällbaren Substanzen sind. Die etwas freie Säure enthaltende Lösung wird in einer zu bedeckenden gewogenen Platin-, Porzellan- oder Glasschale mit einem Stückchen Zink so lange behandelt, bis letzteres vollständig in Lösung gegangen. Nachdem die Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt werden darf, abgegossen, wird das Kupfer wiederholt in der Schale mit heißem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction ausgewaschen, das Wasser durch Fließpapier möglichst weggenommen, die Schale bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der Proceß verläuft in einer Platinschale am schnellsten. Das Verfahren ist kurz und giebt genaue Resultate.

2) Als Kupferoxyd. Salpetersaures und kohlensaures Kupferoxyd geben beim Glühen ohne Weiteres Kupferoxyd; aus anderen Lösungen wird mittelst geringen Ueberschusses von Aetznatron oder Aetzkali in Kochhitze am besten in einer Platinschale Kupferoxyd braunschwarz niedergeschlagen, sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit der Filterasche bei nicht zu hoher Temperatur (S. 1168) geglüht. Da die geglühte Masse leicht etwas Alkali zurückhält, so kann man für genaue Bestimmungen dieselbe nochmals mit heißem Wasser behandeln, dann trocknen, glühen und wägen (Fresenius' Zeitschr. 2, 375).

3) Als Halbschwefelkupfer, Cu_2S. Dieses Verfahren, bequemer als das vorige und genau, eignet sich besonders für Lösungen, aus denen durch Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natron oder Rhodankalium außer Kupfer keine anderen Metalle gefällt werden. Die Ausführung geschieht, wie S. 982 angegeben. Die Fällung des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, am besten in Kochhitze (Fresenius' Zeitschr. 3, 490), ist derjenigen durch unterschwefligsaures Natron vorzuziehen, weil letzteres in bedeutendem Uebermaße wegen Bildung eines Doppelsalzes das Kupfer unvollständig in Kochhitze fällt. Weil sich das Schwefelkupfer sehr rasch oxydirt, legt man das Filter wiederholt auf Fließpapier und trocknet es in einem Porzellanschälchen im Trockenschrank (Fresenius' Zeitschr. 3, 138).

Rivot's Verfahren, das Kupfer aus etwas saurer Lösung bei Zusatz von schwefliger Säure durch Rhodankalium als weißes Kupferrhodanür in gelinder Wärme zu fällen und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit der Filterasche bei Zusatz von Schwefelpulver im Wasserstoffstrom zu glühen, hat vor der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff Vorzüge wegen Nichtfällung der meisten anderen Oxyde und ist somit allgemeiner anwendbar, dagegen ist es etwas weniger genau, weil das Kupferrhodanür nicht völlig unlöslich ist. Deshalb muß ein Ueberschuß von Rhodankalium möglichst vermieden werden. Manche feste Kupferverbindungen (Oxyde, schwefel- und kohlensaure Salze, Salze mit anderen flüchtigen Säuren) können direct mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht werden; wasserhaltige und salpetersaure Salze sind vorher zu glühen. Die Haloidsalze des Kupfers werden auf diese Weise nur unvollständig geschwefelt.

4) Auf maßanalytischem Wege (S. 983).

Die Trennung des Kupfers von Uran, Eisen, Nickel (Fresenius' Zeitschr. 2, 72; 3, 334), Kobalt, Zink, Mangan, Chrom, den Erden, alkalischen Erden und Alkalien geschieht in saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs. Die aus saurer Lösung mit dem Kupfer gefällten elektronegativen Schwefelmetalle von Antimon, Arsen, Gold, Platin und Zinn werden auf die beim Blei (I. 1013) angegebene Weise vom Schwefelkupfer getrennt und bestimmt, wie beim Antimon (I. 640) und Arsen (I. 677) beschrieben. Man kann auch die ausgewaschenen Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium (weniger gut mit Schwefelammonium, S. 1172; Fresenius' Zeitschr. 4, 114) längere Zeit in gelinder Wärme digeriren, die klare Flüssigkeit abgießen oder filtriren und den Niederschlag wiederholt mit Schwefelnatrium digeriren, um die elektronegativen Schwefelmetalle auszuziehen. Der Auflösung des Schwefelkupfers in Schwefelnatrium (S. 1172) wird durch Verdünnen der digerirten Lösung vor dem Filtriren entgegen gewirkt. Neben Kupfer werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff noch gefällt: Blei, Cadmium, Quecksilber, Silber und Wismuth, und diese in folgender Weise davon getrennt:

Blei von Kupfer, I. 1014.

Cadmium von Kupfer. Man neutralisirt die Lösung nahezu mit Natron, fügt Cyankalium bis zur Wiederlösung des Niederschlages hinzu und fällt nach noch einigem Zusatz von Cyankalium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Schwefelcadmium, während das gebildete Schwefelkupfer in dem Ueberschuß von Cyankalium gelöst bleibt. Man decantirt nach

dem Absetzen des Niederschlags mehrere Mal, übergießt denselben nochmals mit Cyankalium, erwärmt gelinde, filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure nebst etwas Salpetersäure oder Schwefelsäure, bis der Geruch nach Cyanwasserstoff verschwunden, und fällt das Kupfer durch Kali (S. 1217) oder Schwefelwasserstoff (S. 1217). Das Schwefelcadmium wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gewogen oder in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Natron gefällt und im geglühten Zustande als Cadmiumoxyd gewogen. — Bequemer, aber weniger genau trennt man die Schweflungen des Kupfers und Cadmiums durch Kochen mit mit dem fünffachen Wasser verdünnter Schwefelsäure, wobei sich Schwefelcadmium auflöst.

Quecksilber von Kupfer, wie Cadmium vom Kupfer (S. 1218) mittelst Cyankaliums und Schwefelwasserstoffs und Wägen des bei 100° C. getrockneten Schwefelquecksilbers auf einem gewogenen Filter.

Silber und Kupfer. Man fügt zur salpetersauren Lösung Salzsäure, trennt das gefällte Chlorsilber aus der Flüssigkeit, wenn viel davon vorhanden, durch Decantation, wenn wenig durch Filtriren und fällt das Kupfer aus der Lösung durch Aetzalkali oder Schwefelwasserstoff. Neutralisirt man die Lösung mit kohlensaurem Alkali und fügt Cyankalium im Ueberschuß hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat, so läßt sich durch Salpetersäure Cyansilber, durch Schwefelwasserstoff Schwefelsilber ausfällen, während Kupfer in beiden Fällen in Lösung bleibt und, wie bei der Cadmiumtrennung angegeben, bestimmt wird. Sowohl Cyan- als Schwefelsilber kann bei 100° C. getrocknet und auf einem gewogenen Filter bestimmt werden.

Wismuth und Kupfer, wie bei Cadmium mittelst Cyankaliums und Schwefelwasserstoffs oder durch Cyankalium allein, welches Kupfer in der durch kohlensaures Alkali nicht ganz vollständig neutralisirten verdünnten Lösung als Kaliumkupfercyanid auflöst, während kohlensaures Wismuthoxyd zurückbleibt. Am besten stumpft man eine saure Lösung mit Alkali bis zur schwach sauren Reaction ab, setzt Chlorammonium hinzu und verdünnt mit viel Wasser, wobei sich basisches Chlorwismuth, $Bi_2Cl_3 + 2\,Bi_2O_3 + HO$ abscheidet, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Um gewiß zu sein, daß alles Wismuth ausgefällt, verdünnt man eine Probe der klaren Flüssigkeit nochmals mit Wasser. Enthält die Lösung Schwefelsäure oder Phosphorsäure, so muß wegen eines Gehalts des Niederschlages an diesen Säuren derselbe durch Schmelzen mit dem 4- bis 5-fachen Gewicht Cyankalium in einem Platintiegel zu Metall reducirt werden.

Kupferoxydul von Kupferoxyd. Die bei möglichstem Luftabschluß dargestellte Lösung wird ebenfalls bei thunlichster Abhaltung der Luft mit kohlensaurem Baryt digerirt, wobei das Oxyd gefällt wird, das Oxydul aber in Lösung bleibt. Letzteres läßt sich auf volumetrischem Wege (Schwarz' Probe mit Chamäleon) bestimmen.

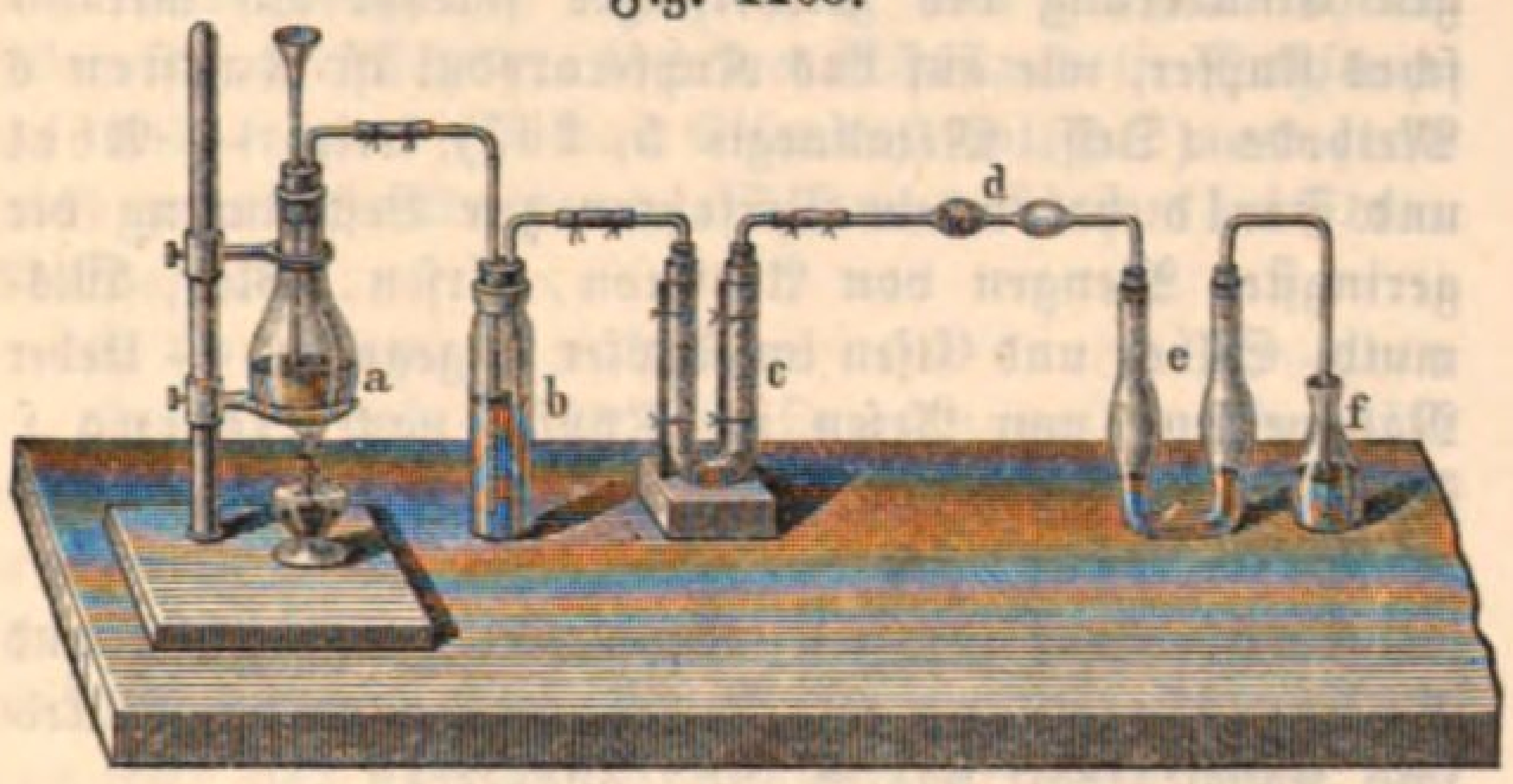
Kupfer von Blei, Cadmium, Quecksilber, Silber, Wismuth zusammen nach Bd. I. S. 1015.

Analyse von Erzen, Hüttenproducten, Legirungen etc.

a) Kupfererze, Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies (Fresenius' Zeitschr. 3, 490). Man zerlegt das sehr fein geriebene Erz mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalis bei gewöhnlicher Temperatur, damit der abgeschiedene Schwefel sich nicht zusammenballt, während 24 Stunden und länger, verdünnt, erhitzt, bis alles chlorsaure Kali zersetzt ist, verdünnt bis auf 250 bis 300 C.-C., bestimmt in 100 C.-C. den Schwefel mittelst Chlorbariums, fällt aus anderen 100 C.-C. das Kupfer bei 70° C. durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es als Halbschwefelkupfer (S. 1217), oxydirt im Filtrat das Eisen durch Erhitzen mit etwas Salpetersäure und fällt dasselbe durch Ammoniak. — Bei Anwesenheit von unlöslichen Gangarten, geringen Mengen Blei, Wismuth, Antimon, Arsen und Zink müssen folgende Modificationen vorgenommen werden: Der beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bleibende Rückstand von Erden und schwefelsaurem Bleioxyd wird abfiltrirt, letzteres durch Digestion mit essigsaurem oder weinsteinsaurem Ammoniak ausgezogen, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei ausgefällt, als solches (I. 1013) gewogen und daraus der betreffende Antheil von Schwefel und Blei berechnet. Enthält der Schwefelwasserstoffniederschlag neben Schwefelkupfer nur Schwefelarsen, so verflüchtigt sich letzteres bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür, bei einem Schwefelantimongehalt dagegen muß der Schwefelwasserstoffniederschlag mit heißem Einfach-Schwefelkalium auf dem Filter übergossen, das in eine Proberöhre gehende Filtrat erhitzt und wiederholt aufgegossen werden, um das Schwefelantimon auszuziehen. Findet sich jetzt noch ein Wismuth- oder Bleigehalt beim Schwefelkupfer, so trocknet man dasselbe, röstet ab, löst in Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak, fügt kohlensaures Ammoniak im Ueberschuß hinzu, erwärmt, filtrirt kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd ab, löst dieselbe nochmals auf und fällt wieder mit kohlensaurem Ammoniak, worauf das Kupfer aus den vereinigten Lösungen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird. Ein Zinkgehalt löst sich beim Fällen des Eisenoxyds durch Ammoniak zum größten Theil in letzterem, bleibt aber zum Theil im Eisenoxyd, welches nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden muß. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Zink durch Schwefelammonium. Auch kann man Eisen und Zink durch essigsaures Natron trennen (S. 957) oder zu einer neutralen Lösung beider essigsaures Natron und etwas Essigsäure setzen, dann Zink durch Schwefelwasserstoff und zuletzt Eisen durch Ammoniak fällen. — Bei einem größeren Gehalt des Erzes an Blei, Antimon und Arsen wendet man das für Fahlerze angegebene Verfahren an. Ein Nickel- und Kobaltgehalt wird wie bei Kupferbleistein (S. 962) angegeben bestimmt. Fahlerze werden durch trocknes Chlorgas auf nachstehende Weise zersetzt: in einer Flasche *a* (Fig. 1105) entwickeltes und

mittelst Schwefelsäure in *b* und Chlorcalciums in *c* getrocknetes Chlorgas tritt über das feingeriebene, in der Kugelröhre *d* abgewogene Mineral, wobei sich

Fig. 1105.



Schwefel, Antimon, Arsen und Quecksilber (auch Zinn) völlig, ferner ein Theil des Eisens und bei starker Erhitzung auch etwas Zink und Kobalt als Chloride verflüchtigen und zum größten Theil in der mit salzsäure- und weinsäurehaltigem Wasser versehenen Vorlage *e* condensirt werden. Alkohol in der Flasche *f* absorbirt das überschüssige Chlorgas. Sobald nach der Selbsterhitzung des Erzes durch Chlor die Kugelröhre *d* fast kalt geworden, erwärmt man dieselbe mittelst einer sehr kleinen Flamme einer Spirituslampe und treibt dadurch die flüchtigen Producte aus der ersten Kugel von den nichtflüchtigen Körpern weg in die zweite Kugel, während der Chlorstrom ganz langsam geht. Zeigen sich nur noch Dämpfe von Eisenchlorid, so schneidet man nach dem Erkalten des Apparats mittelst Feile und Sprengkohle die Röhre zwischen den beiden Kugeln entzwei und verschließt das Ende mit der Sublimatkugel mit einer darüber gestülpten, unten zugeschmolzenen und innen mit Wasser befeuchteten kurzen Röhre, wo dann nach 24-stündigem Stehen das Sublimat allmälig Feuchtigkeit anzieht, während bei plötzlicher Behandlung mit Wasser eine Erhitzung und somit ein Verlust eintreten könnte. Nachdem dann der Inhalt der Röhre durch salz- und weinsäurehaltiges Wasser weggenommen, wird dieses mit der Flüssigkeit aus der Vorlage *e* vereinigt und falls eine Trübung durch antimonige Säure eintreten sollte, gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit enthält das Quecksilber, Antimon, Arsen, einen Theil Eisen und den Schwefel, letzteren theils als Schwefelsäure, theils in Substanz, in welchem letzteren Falle derselbe auf ein gewogenes Filter abfiltrirt werden muß. Man fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas Antimon, Arsen und Quecksilber, zieht daraus mittelst Schwefelammoniums erstere beiden aus, fällt sie aus der Lösung durch Säure und trennt sie nach Bd. I. S. 640, während das Schwefelquecksilber, erst mit verdünntem Schwefelammonium, dann mit Wasser ausgewaschen, auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter gebracht wird. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird mit Schwefelammonium versetzt, das gefällte Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali oxydirt und durch Ammoniak Eisenoxyd niedergeschlagen. Bei wenig Eisen kann man auch das Schwefeleisen durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt in Oxyd verwandeln. Die nicht flüchtigen Chloride in der anderen Kugel hinterlassen bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure Chlorsilber, welches man abfiltrirt, aus dem Filtrat Schwefelkupfer fällt, dann Eisen und Zink, wie bei Kupferkies (S. 1220) angegeben, trennt. Der Schwefelgehalt des Erzes wird besser durch eine besondere Probe (S. 962) bestimmt, als mittelst Chlorbariums in der Flüssigkeit von den flüchtigen Producten.

Statt mit trocknem Chlor kann man nach Rivot die Fahlerze auch mit Aetzkalilauge und Chlorgas in der bei bleihaltiger Kobaltspeise (S. 961) angegebenen Weise behandeln.

Enthalten die Fahlerze wenig Antimon und Arsen, so kann man sie mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure aufschließen, nach Verdunstung des Chlors durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei, Antimon, Arsen und Quecksilber fällen und diese nach bekannten Methoden trennen. — Hilgers zieht bei kobalthaltigen Fahlerzen ein Aufschließen mit 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure in einer Retorte der Chloranalyse wegen Flüchtigkeit des Chlorkobalts vor (Poggend. Ann. 124, 500).

Bournonit, Fahlerz im Gemenge mit Bleiglanz &c., werden ähnlich wie Fahlerze behandelt. Man wäscht dann bei der Analyse mit trocknem Chlorgas behuf Bestimmung der nichtflüchtigen Metalle zur Ausziehung des Chlorbleies das Chlorsilber mit heißem Wasser sorgfältig aus und trennt durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelkupfer und Schwefelblei nach Bd. I. S. 1014.

Ein Rammelsberger Kupfererz wurde auf die Weise analysirt, daß man dasselbe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder rauchender Salpetersäure aufschloß, die unlösliche Gangart abfiltrirte, aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff Antimon, Arsen, Kupfer und wenig Blei fällte, filtrirte, erstere beiden durch Schwefelammonium auszog und nach Bunsen's Methode (I. 640) trennte, dann Blei und Kupfer mittelst Schwefelsäure (I. 1014). Dann folgte die Abscheidung des Eisens aus dem Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage durch essigsaures Natron (S. 957), hierauf Zusammenfällen des Zinks, Nickels, Kobalts und Mangans aus der angesäuerten Lösung durch kohlensaures Natron, Zusammenwägen des Niedesschlages, Auflösen, Fällen des Zinks, Nickels und Kobalts aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff (S. 959), des Mangans aus dem Filtrat durch kohlensaures Natron, Auflösen der Schweflungen des Zinks, Kobalts und Nickels in Königswasser, Zusatz von überschüssigem Kali, Fällung des Zinks aus dem kalischen Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Glühen des etwas Zink enthaltenden gewogenen Niederschlages von Kobalt und Nickel mit Zucker zur Verflüchtigung und Bestimmung des Zinks durch die Differenz, Scheidung des Kobalts und Nickels nach S. 957.

b) Hüttenproducte, und zwar:

Gaarkupfer. Man löst in verdünnter Salpetersäure, wobei ein Rückstand bleibt, welcher nach Abel und Field (Dingler's Journ. 170, 450), Reischauer (Dingler's Journ. 173, 195) und Fleitmann (Dingler's Journ. 175, 33) Verunreini-

gungen des Kupfers (Blei, Wismuth, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Eisen, Schwefel, Kupfer, Kieselsäure) als Schwefelmetalle (Kupfer), Oxyde (Zinnoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Antimonsäure), als schwefelsaure Salze (Blei) und als Silicate enthält, welche entweder erst durch die Behandlung mit Salpetersäure entstanden oder als solche, z. B. die Silicate, schon im metallischen Kupfer vorhanden sind. In dem Rückstande bleibt auch anwesendes krystallisirtes Nickeloxydul. Selbst concentrirte Salzsäure greift den Rückstand nicht an und muß derselbe zur weiteren Untersuchung, wozu Reischauer ein Verfahren angegeben hat, durch Schmelzen mit Kali im Silbertiegel aufgeschlossen, dann die Schmelze mit wenig Wasser, Weinsäure und Salzsäure in Lösung gebracht werden. Aus der anfangs erhaltenen salpetersauren Lösung scheidet man durch Abdampfen mit Schwefelsäure Blei ab, fällt mit Schwefelwasserstoff, zieht aus dem Niederschlag mittelst Schwefelkaliums Zinn, Antimon und Arsen aus, trennt diese nach Bd. I. S. 641, das zurückgebliebene Schwefelkupfer und Schwefelwismuth nach S. 1219. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag oxydirt man durch chlorsaures Kali, fällt Eisen durch essigsaures Natron, dann aus dem angesäuerten Filtrat Nickel, Kobalt und Zink zusammen und trennt sie nach S. 1222. Ein Silbergehalt muß meist durch eine Ansiedeprobe gefunden werden. Schwefel bestimmt man in einer königsauren Lösung mittelst Chlorbariums, Phosphor und Silicium durch Abdampfen einer königsauren Lösung unter Zusatz von Salzsäure fast bis zur Trockne, Zusatz von überschüssigem kohlensauren Natron, Eintrocknen, Schmelzen im Platintiegel, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, Abdampfen der Kiesel-, Phosphor-, Antimon- und Arsensäure enthaltenden Lösung mit Salzsäure zur Trockne, Abfiltriren, Fällen von Antimon und Arsen aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Fällen der Phosphorsäure aus dem Filtrat davon mittelst Ammoniaks und schwefelsaurer Magnesia. Für die Bestimmung des im Gaarkupfer immer vorhandenen Kupferoxyduls hat man keine genaue Methode, wenn das Kupfer sonstige Verunreinigungen, namentlich Schwefel oder andere Substanzen enthält, welche sich mit Wasserstoff verbinden. Sind solche abwesend, so glüht man Kupferfeile in einem Porzellantiegel in Wasserstoffgas (I. 636) und berechnet aus dem Sauerstoffverlust das Oxydul, indem 1 Th. des ersteren 8,93 Th. des letzteren entsprechen. Auch löst man wohl das Kupfer in Salpetersäure, bestimmt das Kupfer in der Lösung als Oxyd, berechnet dieses auf metallisches Kupfer, zieht dasselbe von dem angewendeten Kupfer ab und findet so bei sonst reinem Material den dem Oxydul entsprechenden Sauerstoffgehalt unter Berücksichtigung anderer fremder Beimengungen. Die beste Methode besteht nach Abel (Liebig's Jahresber. 1864, S. 719) darin, das Kupfer mit neutraler Lösung von salpetersaurem Silberoxyd etwa 3 Stunden in der Kälte zu behandeln, wobei Kupferoxydul unter Abscheidung von metallischem Silber in ein basisches Kupferoxydsalz übergeht, welches zur Bildung von neutralem Salz eine Menge von Säure erfordert, die dem vorhanden gewesenen Kupferoxydul äquivalent ist. Versetzt man demnach den Niederschlag mit Normalschwefelsäure, filtrirt und bestimmt die freie Säure auf volumetrischem Wege, so entspricht der vom Kupferoxyd neutralisirte Theil der Säure dem Kupferoxydul. Wegen Einwirkung des Silbersalzes sowohl auf metallisches Kupfer, wie auf das Kupferoxydul ist Karsten's Methode (Deff. Metallurgie 5, 267) irrig. — Abel und Field haben ein Verfahren zur Bestimmung der geringsten Mengen von Antimon, Arsen, Blei, Wismuth, Silber und Eisen im Kupfer angegeben. — Ueber Nachweisung von Arsen im Kupfer nach Odling s. Fresenius' Zeitschr. 2, 388.

Schwarzkupfer, wie Gaarkupfer.

Kupfersteine, wie Kupferkies (S. 1220) und Kupferbleisteine wie Bournonit, oder bei Nickel- und Kobaltgehalt wie S. 962 angegeben.

Kupferspeise, wie Kobaltspeise (S. 960).

Kupferglimmer (S. 1013), $(CuO . NiO)_{18} SbO_3$, wird aus Glimmerkupfer (S. 1013) mittelst verdünnter Salpetersäure abgeschieden und das denselben verunreinigende Antimonoxyd durch Digestion mit Salz- und Weinsteinsäure weggenommen. Da sich der so isolirte Kupferglimmer nur sehr schwierig in Säuren löst (nur in concentrirter Salzsäure bei anhaltendem Kochen), glüht man denselben entweder in Wasserstoffgas, wobei sich der Sauerstoffgehalt ergiebt, und löst die entstandene röthlich graue Legirung in Königswasser, oder man schmilzt den Glimmer mit saurem schwefelsauren Kali und löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure. Aus der Lösung fällt man Kupfer (zuweilen mit etwas Blei) und Antimon durch Schwefelwasserstoff, trennt beide durch Schwefelkalium, schlägt eine darin gelöste geringe Menge Kupfer durch Jod unter Zusatz von schwefliger Säure nieder und fällt aus dem Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag das Nickel durch Aetzkali. Auch kann man den Kupferglimmer nach Art einer Fahlerzanalyse durch Chlor zerlegen, wobei wegen Eintritts einer Feuererscheinung bei rascher und starker Absorption des Chlors vorsichtig operirt werden muß.

Kupferhaltige Eisensauen sind oft sehr complicirt zusammengesetzt und haben dafür Rammelsberg (Leitfaden f. d. quant. Analyse. 1863, S. 229) und Rose-Finkener (Handb. d. analyt. Chem. 1865, Bd. 2, S. 360) Analysirmethoden angegeben.

Kupferschlacken. Durch Säuren zersetzbare und nicht zersetzbare Schlacken werden ähnlich wie Bleischlacken (I. 1016) analysirt; Kupferverblasenschlacken nach S. 963. Bloram empfiehlt (Fresenius' Zeitschr. 5, 95) statt des Aufschließens mit Soda im Platintiegel, wobei sich Metalle reduciren können, ein Schmelzen von z. B. 5 Grm. Substanz mit 2 Grm. Soda und 14 Grm. einer Mischung von 1 Kohle und 6 Salpeter in einem blanken eisernen Tiegel, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure wie gewöhnlich. Fellenberg schließt alkalihaltige Silicate durch kohlensauren Kalk und Salmiak auf (Ebend. 5, 153). Ist Eisenoxyd in größerer Menge anwesend, als Thonerde, so können beide durch essigsaures Natron gefällt werden; ist neben wenig Eisen viel Thonerde vorhan-

den, so wird letztere durch dieses Reagens nicht völlig niedergeschlagen. Man fällt dann durch Versetzen der Lösung vom Schwefelwasserstoffniederschlag mit kohlensaurem Natron Eisen, Thonerde, Mangan ꝛc., behandelt den Niederschlag zur Ausziehung des größten Theils Thonerde mit Aetzkali, löst den Rückstand in Salzsäure auf und trennt jetzt das Eisenoxyd mit der noch rückständigen Thonerde durch essigsaures Natron von dem Mangan ꝛc.

c) Legirungen, als:

Kupfer und Gold (Goldmünzen). Man löst unter den Bd. II. S. 1526 angegebenen Vorsichtsmaßregeln in Königswasser, fällt das Gold durch Kleesäure oder Eisenvitriol und aus dem Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Bei einem Gehalt an Silber wird das gebildete Chlorsilber vor dem Fällen des Goldes abfiltrirt (II. 1526).

Kupfer und Silber (Münzen). Auflösen in Salpetersäure, Fällen des Silbers durch verdünnte Salzsäure und des Kupfers im Filtrat durch Aetzkali. Bei Anwesenheit von Nickel Fällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und des Nickels durch Aetzkali.

Elliot und Storer haben ein Verfahren zur Bestimmung des Bleigehalts in Silbermünzen angegeben (Liebig-Kopp's Jahresber. 1861, S. 864).

Kupfer und Quecksilber. Auflösen in heißer Salpetersäure, Zusatz von Salzsäure und phosphoriger Säure (durch Zerfließen von Phosphor an der Luft bereitet), Stehenlassen während 24 Stunden, Abfiltriren des gebildeten Quecksilberchlorürs auf ein bei 100° C. gewogenes Filter, Fällung des Kupfers aus dem Filtrat durch Aetzkali (s. auch S. 1219).

Kupfer und Zink (Messing, Tomback). Man löst 1 Grm. in Salzsäure bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, verdampft unter Zusatz von Schwefelsäure alle Salpetersäure, fügt zur schwach sauren Lösung schweflige Säure und fällt in gelinder Wärme mittelst Rhodankaliums weißes Kupferrhodanür. Dieses wird noch einige Zeit digerirt, abfiltrirt und mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht (S. 1218). Aus dem Filtrat fällt man Zink durch kohlensaures Natron in der Siedhitze und glüht dasselbe. Es darf mit Wasser befeuchtet nicht brausen; bei einer gelben Farbe pflegt dasselbe eisenhaltig zu sein. Die davon abfiltrirte Lösung prüft man durch einige Tropfen Schwefelammonium, ob sie frei von Zink. Kommt ein weißer Niederschlag von Schwefelzink, so decantirt man denselben, bringt ihn aufs Filter, wäscht ihn unter Bedecken des Trichters mit einer Glasplatte aus, löst ihn in heißer Salzsäure, digerirt bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, verdünnt und fällt nochmals durch kohlensaures Natron. — Eine Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff ist nicht ganz scharf; man erhält zu wenig Zink. — Man kann auch die durch Ammoniak neutralisirte Lösung mit Aetzkali im geringen Ueberschuß bis zum Farb- und Geruchloswerden digeriren, das Kupferoxyd abfiltriren und das Zink aus dem Filtrat durch Kochen mit kohlensaurem Natron oder mit Schwefelammonium trennen. — Beim Erhitzen von Messing auf einem Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohr bis zum Rothglühen im raschen Wasserstoffstrom wird alles Zink verflüchtigt. — Enthält das Messing geringe Mengen von Zinn, Blei und Eisen, so löst man 2 bis $2^1/_2$ Grm. in wenig Salpetersäure, dampft im Wasserbad zur Trockne, feuchtet mit Salpetersäure an, fügt etwas Wasser hinzu, erwärmt, verdünnt noch weiter und filtrirt das Zinnoxyd ab. Das Filtrat verdampft man mit 30 bis 40 Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbad zur Trockne, setzt Wasser hinzu, erwärmt, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, wäscht anfangs mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist aus (I. 1013), verdunstet aus dem Filtrat den Weingeist und trennt Kupfer und Zink wie oben. Das geglühte und gewogene eisenhaltige Zinkoxyd löst man in Salzsäure, giebt einen starken Ueberschuß von Ammoniak, filtrirt das Eisenoxyd ab, löst nochmals in Salzsäure, fällt wieder durch Ammoniak und wägt dann das Eisenoxyd aus. Man kann auch das gewogene Eisen- und Zinkoxyd in Salzsäure lösen und ersteres durch essigsaures Natron fällen, oder das gebildete Eisenchlorid durch Kochen mit Zink in Chlorür verwandeln und dann mit Chamäleonlösung titriren. — Auch mittelst Anwendung von Elektricität kann man Messing analysiren (Erdmann's Journ. 1866, Nr. 12, S. 222; Fresenius' Zeitschr. 5, 92).

Kupfer und Zinn (Bronze, Glockengut, Kanonenmetall). Man bestimmt das Zinn wie bei Messing angegeben und fällt das Kupfer dann durch Aetzkali. Enthält die Bronze Zink, Blei und Eisen, so kann man Zinn und Blei wie bei Messing abscheiden, Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen, Eisen und Zink durch Ammoniak ꝛc. trennen. Da das Zinnoxyd immer etwas kupferhaltig ausfällt, so verfährt man genauer, wenn man die Legirung wie Fahlerze (S. 1220) mit Chlor behandelt. Die Chlorverbindungen von Zinn und zum Theil von Eisen werden verflüchtigt, während Chlorkupfer, Chlorzink, Chlorblei und ein Theil Chloreisen zurückbleiben. — Es ist sehr schwierig, bei Kanonenbronze (S. 1125) eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten.

Kupfer, Nickel und Zink (Argentan, Neusilber). Man löst in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatze von Salpetersäure und fällt das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoffs oder besser mittelst Rhodankaliums (S. 1218) bei Zusatz von schwefliger Säure bis zur nicht zu sauren Lösung. Das stark concentrirte Filtrat versetzt man mit überschüssigem Kali, dann bis zur klaren gelben Auflösung mit Blausäure. Aus der entstandenen Lösung fällt man durch Einfachschwefelkalium Schwefelzink, digerirt mehrere Stunden, filtrirt, kocht das Filtrat mit Königswasser zur Zerstörung der Blausäure und fällt das Nickel aus der heißen Lösung durch Aetzkali. Bei einem Silbergehalt (elektroplattirtes Neusilber) löst man in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure und verfährt dann weiter wie oben.

d) Kunstproducte, unter anderen:

Kupfervitriol. Man fällt aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Kupfer durch Schwefelwasserstoff, oxydirt im Filtrat das Eisen durch Salzsäure und chlorsaures Kali, scheidet dasselbe mittelst essigsauren Natrons (S. 957) ab und fällt das Zink aus dem Filtrat durch kohlensaures Natron. Bei einem Nickel-

gehalt trennt man Nickel und Zink wie beim Argentan. Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium bestimmt, das Wasser durch gelindes Glühen aus dem Verlust.

Schweinfurter Grün. Man erwärmt mit Aetzkalilauge, filtrirt das entstandene Kupferoxydul (S. 1208) ab, verwandelt dasselbe durch Glühen bei Luftzutritt und Befeuchten mit Salpetersäure in Oxyd, übersättigt das alkalische Filtrat mit Salzsäure, wandelt durch Einleiten von Chlor den als arsenige Säure noch vorhandenen Antheil (S. 1208) in Arsensäure um und bestimmt diese mittelst Magnesiasalzes (I. 676). Auch kann man die alkalische Lösung mit Salzsäure sättigen, durch Erhitzen mit schwefliger Säure die Arsensäure in arsenige verwandeln und durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen (I. 674) bestimmen. Durch Digeriren der Farbe mit überschüssigem Schwefelammonium lassen sich Kupfer und Arsen trennen. Zur Bestimmung der Essigsäure destillirt man die Farbe mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die Säure mit Normalnatronlauge (II. 571). Wasser wird mittelst des Chlorcalciumrohres bestimmt.

e) Erkennung des Kupfers in Nahrungsmitteln*). Man säuert die Flüssigkeit oder breiige Masse, z. B. aufgeweichtes Brot mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und steckt in dieselbe einige Stunden lang eine blanke Messerklinge, welche bei Anwesenheit von Kupfer einen rothen Ueberzug erhält. Statt einer Messerklinge kann man auch ein mit einem schmalen Zinkblech umgebenes Platinblech anwenden, welches letztere roth beschlägt und mittelst Salpetersäure von dem Kupferansatz befreit werden kann. — Die organische Substanz (200 bis 300 Grm.) wird in einer Platinschale eingeäschert, die Asche in einer Porzellanschale mit Salpetersäure fast zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser verdünnt, filtrirt und durch Blutlaugensalz der charakteristische rothbraune Niederschlag (S. 1171) erzeugt. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{7000}$ Kupfer im Brot entdecken. Nach Varrentrapp läßt sich im kupferhaltigen Branntwein bisweilen durch ein Stückchen Butter das Kupfer nachweisen, indem sich dasselbe nach 12 bis 24 Stunden grün färbt von gebildetem fettsauren Kupferoxyd; behuf quantitativer Bestimmung wird das Kupfer als Schwefelkupfer ausgefällt. Das Kupfer kommt sehr allgemein verbreitet in geringen Spuren vor, was davon zu unterscheiden ist, ob es z. B. durch Kochen von Speisen in kupfernen Gefäßen oder von absichtlichem Zusatze eines Kupfersalzes (z. B. Kupfervitriol zum Mehl, S. 1200) herrührt.

Zusätze.

(Zu Seite 1226, Z. 20.)

Ueber das Verhalten von Legirungen des Kupfers mit Zink zu Säuren haben in neuerer Zeit Calvert und Johnson (Fresenius' Zeitschr. 1867, 6. Jahrg., 1. Heft, S. 102) Untersuchungen angestellt, wobei dieselben vom Verhalten der einzelnen Metalle zu Säuren ausgehen und nachstehende Resultate erhalten haben:

a) Schwefelsäure und Zink. Schwefelsäurehydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß auf Zink mit völlig metallischer Oberfläche, erst bei 130° C. findet eine merkliche Einwirkung Statt und zwar lösen 50 C.-C. Säure in 2 Stunden von einem Zinkwürfel von 1 C.-C. Volum 0,075 Grm., bei 150° C. 0,232 Grm. unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Wirkungsweise einer gleichen Menge Säure (50 C.-C.) innerhalb der genannten Zeit auf 1 C.-C. Zink bei 130° ergiebt sich aus nachfolgender Zusammenstellung:

Schwefelsäure.	Aufgelöstes Zink.	Entwickeltes Gas.	Temperatur.
$SO_3 . 2 HO$	0,142 Grm.	SO_2 mit wenig SH	130° C.
$SO_3 . 3 HO$	5,916 "	SH mit Spur SO_2	"
$SO_3 . 4 HO$	3,080 "	" " " "	"
$SO_3 . 5 HO$	0,456 "	" " " "	"
$SO_3 . 6 HO$	0,337 "	SH	"
$SO_3 . 7 HO$	3,340 "	H mit Spur SO_2	100° C.

b) Schwefelsäure und Kupfer. Schwefelsäurehydrat wirkt erst bei 130° C. und löst unter Entstehung von Schwefelkupfer und freiem Schwefel 0,854 Grm. Kupfer*), bei 150° 1,678 Grm., bei verdünnteren Säuren nimmt die Löslichkeit sehr ab.

c) Schwefelsäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Schwefelsäuremono- und Trihydrat wurden bei 150° C. zu den Versuchen verwendet, weil erstere die einzige ist, welche Kupfer in beträchtlichem Grade angreift, und die letztere die einzige, die auf Zink entsprechend einwirken kann. Von CuZn wurden durch $SO_3 HO$ 1,297 Grm. gelöst und zwar stehen die aufgelösten Metalle in demselben Verhältniß, wie in der Legirung. Dagegen wurden gelöst von $CuZn_2$ nur 0,083, von $CuZn_3$ 0,180, von $CuZn_4$ 0,074, von $CuZn_5$ 0,098 Grm. und bestand das Gelöste lediglich nur aus Zink, dessen vorwaltender Gehalt das Kupfer gegen den Angriff der Säure schützt; dagegen lösten sich von Cu_2Zn 1,192, von Cu_3Zn 1,747, von Cu_4Zn 1,328 und von Cu_5Zn 0,605 Grm. und es geht auch reichlich Kupfer in Auflösung. Wo sich Kupfer auflöste, entstand, wie bei reinem Kupfer, Schwefelkupfer und freier Schwefel. $SO_3 . 3 HO$ übt auf ZnCu keinen Einfluß aus, von $CuZn_2$ löst sie 0,115, von $CuZn_3$ 0,120, von $CuZn_4$ 0,130, von $CuZn_5$ 0,135 Grm., also um so mehr, je mehr Zink vorhanden, dagegen kupferreichere Legirungen in geringerem Grade, nämlich von Cu_2Zn 0,119, von Cu_3Zn 0,006, von Cu_4Zn 0,007 und von Cu_5Zn 0,006 Grm.

d) Salpetersäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Je nach der Stärke der Salpetersäure ist nicht nur die Menge der in einer bestimmten Zeit aufgelösten Legirung, sondern auch das Verhältniß der in Lösung gegangenen beiden Metalle verschieden. 1 C.-C. einer Legirung von 49,059 Kupfer und 50,941 Zink 24 Stunden lang 100 C.-C. Säure von 1,14 spec. Gew. ausgesetzt, wurde in gleichem

*) Otto, Anleit. z. Ausmittlung der Gifte 1856, S. 66; Dingler's Jour. 173, 159; Auffindung anorgan. Gifte in Speisen, Leichnamen rc. in Fresenius' Anleit. z. quantitat. chem. Analyse. 1862, S. 325.

*) Diese Angaben, sowie die folgenden beziehen sich auf die von 1 C.-C. Metall durch 50 C.-C. Säure innerhalb zweier Stunden gelöste Menge, wenn nichts Anderes bemerkt ist.

Verhältniß wie die darin enthaltenen Metalle gelöst, während eine Säure von halber Stärke (1,08 spec. Gew.) fast alles Zink und nur wenig Kupfer löste. Weitere Versuche wurden angestellt mit einer Säure von 1,1 spec. Gew., von welcher 25 C.-C. in 15 Minuten bei 20° 0,009 Grm. Kupfer und 1,760 Grm. Zink bei Würfelform von 1 C.-C. Volum der Metalle löste; es verloren mit dieser Säure Zn_2Cu 1,530, Zn_3Cu 1,695, Zn_4Cu 1,740, Zn_5Cu 2,025 Grm. Die aufgelöste Menge der Legirung beträgt in diesen Fällen mehr, als die Rechnung ergiebt, bei welcher man die unter denselben Umständen von den reinen Metallen aufgelösten Mengen zum Grunde legt. Mit dem Zinkgehalt nimmt der Einfluß noch mehr ab und beträgt der Verlust bei ZnCu 0,0027, bei $ZnCu_2$ 0,015, bei $ZnCu_3$ 0,013, bei $ZnCu_4$ 0,015 und bei $ZnCu_5$ 0,010 Grm., und ist in diesen Fällen die aufgelöste Menge Legirung viel geringer, zuweilen 40 bis 50 Mal, als die Rechnung ergab.

e) Salzsäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. löste aus einer Legirung von 49,059 Kupfer und 50,491 Zink, und zwar von 1 C.-C. Würfel nach mehreren Tagen fast alles Zink und nur eine Spur Kupfer, wobei der Würfel ohne Veränderung der Dimensionen kupferroth und ganz weich wurde. Salzsäure von 1,05 spec. Gew. war aufs Kupfer in ZnCu und alle kupferreicheren Legirungen im Laufe einer Stunde wirkungslos. Von 1 C.-C. Zink wurden 0,2, von Zn_5Cu 0,155, von Zn_4Cu 0,155 (in beiden Fällen der berechneten Menge gleichkommend), von Zn_3Cu nur 0,065 (nicht ganz die Hälfte) und von Zn_2Cu 0,050 Grm. (etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge) in 50 C.-C. Säure aufgelöst.

(Zu Seite 1226, Z. 35.)

Das Verhalten von Kupfer (S. 1227) und Zinn für sich, sowie in Legirungen der beiden Metalle ist von Calvert und Johnson (S. 1227) neuerdings unter Erzielung nachstehender Resultate studirt, wobei sich die Angabe der aufgelösten Mengen in Gramme auf einen Würfel von 1 C.-C. Inhalt (wie bei den Legirungen von Zink und Kupfer, S. 1227) bezieht.

a) Schwefelsäure und Zinn. Es lösten bei 150° $SO_3 . HO$ 3,010, $SO_3 . 2 HO$ 0,640, $SO_3 . 3 HO$ 0,470 und bei 130° C. $SO_3 . 4 HO$ 0,215 und $SO_3 . 5 HO$ 0,140 Grm. unter Bildung von schwefelsaurem Zinnoxyd. $SO_3 . HO$ und $SO_3 . 2 HO$ erzeugten nur schweflige Säure unter Abscheidung einer großen Menge Schwefel aus ersterer, dagegen kein SH und SnS_2. $SO_3 . 3 HO$ lieferte neben SO_2 nur wenig SH, welches letztere bei $SO_3 . 4 HO$ und $SO_3 . 5 HO$ die SO_2 fast ganz verdrängte. Verdünntere Schwefelsäure wirkt also ähnlich wie beim Zink (S. 1227) in der Weise, daß die Säure theils zu schwefliger Säure, theils zu Schwefel und auch das Wasser reducirt wird, worauf sich der Wasserstoff mit dem Schwefel verbindet.

b) Schwefelsäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. Bei Versuchen, 50 C.-C. $SO_3 . HO$ während 2 Stunden und bei 150° C. auf 1 C.-C. $CuSn_5$, $CuSn_4$, $CuSn_3$, $CuSn_2$, CuSn, Cu_2Sn, Cu_3Sn, Cu_4Sn und Cu_5Sn einwirken zu lassen, fand sich, daß die theoretischen Mengen, welche sich nach den Angaben über die Löslichkeit des Zinns und Kupfers hätten ergeben müssen, bedeutend größer waren, als die wirklich aufgelösten und das Kupfer die Einwirkung der Säure aufs Zinn verzögerte, indem keine der Legirungen im Verhältniß der darin enthaltenen Menge Zinn zu der des Kupfers angegriffen wurde. Es entwickelte sich nur schweflige Säure und kein Schwefelwasserstoff.

c) Salpetersäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. Keine der obigen Legirungen wird von Säure von 1,25 spec. Gew. in gleichem Grade angegriffen, wie reines Kupfer, so daß die Gegenwart des Zinns den Einfluß der Säure auf dasselbe abschwächt; es wächst jedoch die oxydirte Metallmenge mit dem Gehalt an Zinn, so daß Sn_5Cu zehn Mal so stark angegriffen wird, als SnCu. Bei Anwendung von Sn_3Cu und bei jeder mehr Kupfer enthaltenden Legirung wird weniger Metall oxydirt, als der Theorie entspricht, und nur bei Legirungen Sn_4Cu und Sn_5Cu tritt das Entgegengesetzte ein.

d) Salzsäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. 50 C.-C. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. lösten in 1 Stunde von einem Kupferwürfel von 1 C.-C. Volum 0,002, von einem Zinnwürfel 0,011 Grm., von Legirungen desto weniger auf, je mehr deren Kupfergehalt stieg. Sn_2Cu bis Sn_5Cu verloren dabei mehr, die an Zinn ärmeren weniger an Gewicht, als der Theorie entspricht. *B. Kerl.*

Leim.

Leim. Gallerte. Zu den wichtigsten Bestandtheilen des thierischen Körpers, welche vorzugsweise durch ihre physischen Eigenschaften dem Organismus dienstbar sind, gehören unstreitig die Gewebe; sie sind meistens höchst innige Gemenge verschiedener Substrate, die mechanisch nicht von einander getrennt werden können, werden von den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln nicht gelöst und erleiden durch stärker einwirkende Lösungsmittel so wesentliche Umwandlungen, daß ihre chemische Constitution noch nicht mit Sicherheit hat erkannt werden können; trotz der verschiedenen Form, in welcher sie sich darbieten, zeigen sie jedoch in ihrem chemischen Verhalten große Uebereinstimmung, und die Mehrzahl derselben, wie die fibrösen und serösen Häute, das Zellgewebe, Knochen- und Knorpelgewebe, die Lederhaut, Sehnen u. s. w. besitzen die Fähigkeit, nach längerem Erwärmen mit Wasser, auch ohne Vermittelung des Sauerstoffes der Luft, eine Lösung zu bilden, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen, zitternden Masse gesteht, durch Erwärmen aber wieder völlig flüssig

wird. Diese lösliche Substanz ist die Gallerte, der Leim; die Gewebe, aus welchen sie dargestellt werden kann, sind leimgebende Gewebe genannt, diese aber sind stets mit Fasern durchzogen, welche durch noch so langes Kochen nicht in Gallerte verwandelt werden können und dem sogenannten elastischen Gewebe angehören.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß die leimgebenden Gewebe aus den Proteïnstoffen (Eiweiß, Fibrin, Caseïn) während des Lebensprocesses gebildet werden, da die Zersetzungsproducte der letzteren mit denen der ersteren sehr oft übereinstimmen; allein unter welchen Bedingungen diese Bildung im Organismus stattfindet, in welcher Beziehung leimgebende Gewebe und Proteïnkörper zu einander stehen, ist ebenso wenig erkannt als die Beziehung, welche zwischen leimgebenden Substanzen und Gallerte stattfindet; beide haben gleiche chemische Zusammensetzung, wie bei dem von der Zusammensetzung des Leimes handelnden Abschnitt zu sehen ist, und sind dann entweder isomere Körper, oder die leimgebenden Gewebe unterscheiden sich bei gleicher Zusammensetzung nur physikalisch durch ihre Organisation und Aggregatverhältnisse von der Gallerte. Die abweichenden Eigenschaften der leimgebenden Gewebe und der Gallerte lassen schließen, daß die letztere nicht schon in den ersteren fertig gebildet ist; nur im krankhaften Zustande des Organismus hat man bisher Gallerte im Blut und in der Milz aufgefunden; sie bildet sich erst beim Kochen der Gewebe mit Wasser, und da diese eine gleiche Zusammensetzung wie die Gallerte selbst zeigen, so scheint jene Umwandlung nur auf einer Umlagerung der Atome zu beruhen.

Lange Zeit hindurch hatte man keinen Unterschied in den Eigenschaften der aus den angeführten thierischen Geweben gewonnenen Gallerte erkannt, bis Joh. Müller darauf aufmerksam machte, daß sich beim Kochen der Knochenknorpel vor der Ossification, der permanenten Knorpel (Kehlkopfknorpel, Rippenknorpel, Gelenkknorpel, Cornea), eine Gallerte bilde, welche besonders in ihrem chemischen Verhalten gegen Reagentien von derjenigen sich unterscheide, welche aus Sehnen, Faserhäuten, Bindegewebe, Lederhaut, aus Hirschhorn, Hausenblase, aus den faserigen Zwischengelenkknorpeln dargestellt werden kann. Die aus permanenten Knorpeln gewonnene Gallerte nannte er Chondrin, die aus den übrigen angeführten Stoffen Glutin; die Gewebe, aus denen durch Kochen mit Wasser Chondrin dargestellt wird, sind Chondrogene oder Knorpelleim-bildende Gewebe genannt; diejenigen aber, welche bei gleicher Behandlung Glutin geben, heißen Collagene, glutingebende Gewebe. Wahrscheinlich entspricht jeder speciellen Form von leimgebendem Gewebe ein bestimmter Leimkörper und ebenso kommen auch bestimmt mannigfache Zwischenbildungen zwischen Chondrogen und Collagen vor, denen dann natürlich auch Zwischenstufen zwischen Chondrin und Glutin entsprechen.

Die historischen Berichte über die erste Darstellung von Gallerte und ihre Verwendung sind sehr vereinzelt; doch läßt sich wohl annehmen, daß ein so leicht zu gewinnender Stoff wie Gallerte, die in geringen Mengen fast stets beim Kochen thierischer Theile sich bildet, den Alten nicht unbekannt sein konnte, wenn sie auch eine beschränkte Anwendung fand; mit Sicherheit läßt sich aber annehmen, daß Dioskorides und Plinius eine aus Hausenblase gewonnene Gallerte gekannt haben, deren Darstellung Letzterer dem Dädalus zuschreibt.

Nach dem heutigen Standpunkt unserer Kenntniß über thierische Gallerte ist eine umfassende und erschöpfende Bearbeitung des Gegenstandes nur dann auszuführen, wenn neben dem verschiedenen chemischen Verhalten der Gallerte auch ihre physikalischen Eigenschaften berücksichtigt werden, welche je nach dem zu ihrer Darstellung gebrauchten Material verschieden sind und bei ihrer Verwendung hauptsächlich in Betracht kommen. Demnach lassen wir zunächst eine Beschreibung des Chondrins folgen und reihen daran die des Glutins; da aber glutingebende Gewebe in großer Mannigfaltigkeit zu Gallerte verbraucht werden und nach der Art ihrer Verarbeitung ein mehr oder weniger gutes Product ergeben, so scheint es uns dabei nöthig, die reine Gallerte (Gelatine, Knochengallerte), den Fischleim und schließlich den gewöhnlichen Leim (Lederleim, Tischlerleim) besonders zu besprechen.

Chondrin, Knorpelleim, zuerst von J. Müller von dem Glutin unterschieden, ist ein Product der Einwirkung kochenden Wassers auf die permanenten, noch nicht ossificirten, mit Knorpelkörperchen versehenen Knorpel. Das Chondrin bildet sich aus dem Knorpel erst bei sehr anhaltendem Sieden mit Wasser. Werden Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfes mit Ausnahme des Kehldeckels, die Luftröhre und Bronchien 24 bis 48 Stunden hindurch mit Wasser gekocht, so enthält die Lösung Chondrin, welches zur Reinigung aus seiner Lösung mit Weingeist niedergeschlagen und dann in kochendem Wasser wieder gelöst und eingedampft werden kann. In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, sowie auf die Eigenschaft, beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung zu gelatiniren, unterscheidet sich das Chondrin vom Glutin nicht: es bildet eine halbdurchsichtige, schwach gelbliche Masse, die spröde und elastisch ist, in der Wärme schmilzt, in höherer Temperatur mit dem Geruch nach verbrennendem Horn verbrennt. Es quillt im kalten Wasser wie Glutin auf, ohne sich zu lösen, wird aber durch längeres Kochen in eine Modification übergeführt, die sonst alle Charaktere des Chondrins zeigt, aber schon in kaltem Wasser löslich ist und beim Erkalten ihrer heißen Lösung nicht mehr gelatinirt.

Durch das Verhalten seiner wäßrigen Lösungen unterscheidet sich das Chondrin vom Glutin; während beide aus ihren Lösungen durch Chlor, Platinchlorid, Gerbsäure und Alkohol gefällt werden, verursachen Mineralsäuren, Bleizucker, Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd nur in den Chondrinlösungen Niederschläge, die zum Theil im Ueberschuß der genannten Fällungsmittel löslich sind. Essigsäure und andere organische Säuren geben nach Mulder, Vogel und Simon Niederschläge in Chondrinlösungen, die sich selbst in einem großen Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflösen, während nach Trommer Essigsäure, Citronen-

säure und Oxalsäure im Ueberschuß lösliche Niederschläge hervorbringen. Sublimat fällt die Chondrinlösungen nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert Chondrin nur Leucin, welches bei gleicher Behandlung des Glutins zugleich neben Glycocoll erhalten wird; mit Kalihydrat behandelt, liefert Chondrin wie Glutin Leucin und Glycocoll, und nach Schultze's Beobachtungen soll das Chondrin dabei auch in Glutin übergehen. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure wird das Chondrin unter Bildung einer Glycose (Zuckerart) zersetzt. Dieselbe besitzt nach de Bary Linksdrehung, ist also kein Traubenzucker, ihre Linksdrehung ändert sich mit der Temperatur nicht nachweisbar. Die Chondroglycose, so nennt de Bary diese Zuckerart, krystallisirt schwer oder gar nicht, geht schwer in alkoholische Gährung über, liefert dann aber unter fortwährendem Sinken der Linksdrehung einen Rückstand, der gleichfalls noch linksdrehend ist, durch Hefe nicht mehr verändert wird, aber noch die alkalische Kupferlösung reducirt. Mit Aetzkalk bildet die Chondroglycose keine in Wasser schwer lösliche Verbindung wie der Fruchtzucker. Die Chondroglycose zeigt einige Aehnlichkeit mit der Melitose, insofern, als auch diese durch Gährung in einen gährenden und nicht gährungsfähigen Zucker gespalten wird.

Durch Verdauungsflüssigkeiten scheint das Chondrin ähnlich wie durch Salzsäure zersetzt zu werden, wenigstens fand Meißner, daß durch Digestion mit künstlichem Magensaft in der Brutwärme eine Lösung entstand, welche gegen leicht reducirbare Oxyde in alkalischen Lösungen, die Reactionen der Zuckerarten gab.

Von de Bary ist ferner Klopp's Beobachtung, daß die Chondrinlösungen linksseitige Circumpolarisation zeigen, bestätigt und die Größe derselben bestimmt.

Mulder, Scheerer und Schröder haben Analysen des Chondrins ausgeführt, aber dabei so verschiedene Resultate erhalten, daß die Zusammensetzung desselben noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Nach den Analysen von Mulder, Scheerer und Schröder besitzt das Chondrin im Mittel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	50,3
Wasserstoff	6,7
Stickstoff	14,5
Sauerstoff und Schwefel	28,5
	100,0

Das Chondrin ist demnach wesentlich stickstoffärmer als das Glutin (mit 18,3 Proc. Stickstoff), außerdem scheint etwas mehr Schwefel im Chondrin enthalten zu sein wie im Glutin, worauf sich die Annahme gründet, daß Chondrin den Proteïnkörpern (Eiweiß u. s. w.) näher stehe als Glutin, daß Chondrin ein Zwischenglied zwischen Proteïnsubstanz und Glutin sei, zumal auch überdies bei der Verknöcherung der Knochenknorpel das Chondrin bestimmt in Glutin sich umwandelt.

Glutin, Knochenleim. Mit diesem Namen wird im Allgemeinen die Gallerte bezeichnet, welche durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, der Lederhaut, des Bindegewebes, Hirschhornes, der Kalbsfüße und Fischschuppen erhalten wird. Im reinen Zustande ist das Glutin gelblich, fast farblos, geruch- und geschmacklos, und unterscheidet sich vom Chondrin dadurch, daß seine Lösungen durch Salzsäure, Essigsäure, Bleizucker, Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd nicht gefällt werden. Es wird selten rein dargestellt, sondern meistens als Knochengallerte, Fischleim, Tischlerleim in einem Zustande erhalten, in dem es wesentliche Verschiedenheiten in Bezug auf Farbe, Klebkraft, Geruch u. dergl. zeigt.

Reine Gallerte, Knochengallerte, Knochenleim kann nur durch Kochen mit Wasser aus solchen thierischen Geweben erhalten werden, welche vorher sorgfältig von Fett, eiweißartigen Substanzen und färbenden Stoffen befreit worden sind. Beim Kochen von Fleisch und Muskelsubstanz mit Wasser wird stets etwas Gallerte aus dem Zellgewebe gebildet, welches das Fleisch durchzieht, und während hierbei das Eiweiß und der Farbstoff des Fleisches gerinnt, die Fleischfasern aber schließlich hart, hornartig werden, geht neben den schmeckenden und riechenden Bestandtheilen des Fleisches die aus dem Zellgewebe entstandene Gallerte in die Fleischbrühe über; wird diese vom aufschwimmenden Fett befreit und eingekocht, so wird sie gallertartig gestehen, aber keine reine Gallerte bilden, da alle beim Kochen des Fleisches in Lösung gegangenen extractiven Bestandtheile ihr Geruch, Geschmack und in der Regel eine braune Farbe ertheilen. Ebenso wenig läßt sich aus Hautabfällen, Sehnen u. dergl. eine reine Gallerte gewinnen; aber es bietet sich dazu ein sehr geeignetes Material in den Knochen, aus denen kochendes Wasser neben sehr geringen Mengen von Fett und färbenden Bestandtheilen nur die aus dem Knochenknorpel entstehende Gallerte auszieht. Im Wesentlichen bestehen die Knochen aus einem organischen, glutingebenden Gewebe, dem Knochenknorpel, und aus einem von diesem ausgefüllten unorganischen Skelett, welches seiner Hauptmasse nach aus phosphorsaurem Kalk, mit geringen Mengen von phosphorsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und in der Regel Spuren von Fluorcalcium besteht. Sowohl der Knochenknorpel wie das aus unorganischen Stoffen bestehende Knochenskelett lassen sich allein darstellen: entweder zerstört man den Knochenknorpel durch Glühen der Knochen in Oefen oder zwischen Kohlen und behält das unorganische Knochenskelett durchaus in der organisirten Form des ganzen Knochens zurück, oder man zerstört die unorganische Knochensubstanz, indem man die Knochen wiederholt mit Salzsäure behandelt; diese löst den phosphorsauren Kalk und die übrigen Salze auf und man behält den Knochenknorpel ebenfalls in unveränderter Form des Knochens zurück. Durch Auskochen der nicht zerkleinerten Knochen mit Wasser wird der Knochenknorpel nur theilweis in Gallerte umgewandelt und diese ausgezogen; vollständiger geschieht es, wenn Knochenpulver verwendet wird; etwas organische Substanz bleibt jedoch auch dann noch im rückständigen Knochenmehl zurück; sehr vollständig entfernt man die organische Substanz durch Digeriren der Knochen mit verdünnter Natronlauge im Papinianischen Topf. Durch Auskochen der Knochen unter Zusatz von Salzsäure endlich können sowohl organische als unorganische Bestand-

theile der Knochen in Lösung gebracht werden, wobei der Knochenknorpel zu Knochenleim wird.

Wird die aus Knochen, Hirschhornspänen ꝛc. gewonnene Gallerte in kaltem Wasser mechanisch vertheilt und das nach dem Absetzen derselben überstehende Wasser so lange durch frisches ersetzt, bis es farblos, geruch- und geschmacklos bleibt, so läßt sich aus der rückständigen aufgequollenen Masse eine sehr reine Gallerte darstellen, wenn man sie in mäßig warmem Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und sie noch warm mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt; der entstehende Niederschlag ist reine Gallerte.

In ihrem reinsten Zustande ist trockne Gallerte fast farblos, durchsichtig oder durchscheinend, glasartig spröde oder wenig elastisch; sie ist geruch- und geschmacklos, an der Luft unveränderlich, schwerer als Wasser, zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben, ist unlöslich in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. In kaltem Wasser quillt sie auf, nimmt dabei etwa 40 Proc. Wasser auf, ohne sich merklich zu lösen, und verliert ihre Durchsichtigkeit; dagegen löst sie sich beim Erwärmen in Wasser, beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte, selbst wenn sie nur 1 Proc. Gallerte enthält. Auf die Consistenz der Gallerte haben außer ihrem Procentgehalt auch herrschende Temperaturunterschiede und die Verschiedenheit des Materials Einfluß; je niedriger die Temperatur ist, desto consistenter ist die Gallerte, ferner geben Knochen, Bindegewebe, Lederhaut bei gleichem Procentgehalt und gleicher Concentration eine verschiedene feste Gallerte. Concentrirte warme Lösungen der Gallerte sind zähflüssig und besitzen eine ausgezeichnete Klebkraft; es ist diese jedoch bei Knochengallerte bei Weitem geringer, als bei der aus Lederhäuten und Sehnen gefertigten Gallerte. Sämmtliche Gallerte wird durch Weingeist aus ihrer wäßrigen Lösung als eine zusammenhängende, elastische Masse niedergeschlagen, welche wie die trockne Gallerte in kaltem Wasser aufquillt, aber sich nicht löst; bei Anwendung unreiner Gallertlösung werden aus der mit Weingeist niedergeschlagenen Masse zugleich von dem Weingeist eine gewisse Menge fettiger und färbender Stoffe ausgezogen. Läßt man nicht getrocknete Gallerte längere Zeit an der Luft bei einer Temperatur von 16 bis 18° liegen, so beginnt sie zu faulen, riecht nach Ammoniak und stinkt. Man kann diese Fäulniß verhüten, wenn man der Gallerte eine gewisse Quantität Essigsäure zumischt, wodurch sie ihre Klebkraft nicht einbüßt. Beim trocknen Erhitzen schmilzt Gallerte, verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, blähet sich in höherer Temperatur auf und riecht dann wie verbrennende Hornsubstanz; sie ist schwer zu entzünden, hinterläßt nach dem Verbrennen eine nicht leicht einzuäschernde, durch ihre entfärbende Kraft ausgezeichnete Kohle (s. Knochenkohle), giebt bei trockner Destillation eine wäßrige Lösung von kohlensaurem Ammoniak und ein braunes, dickes Oel, welches kohlensaures Ammoniak, Schwefel- und Cyanammonium, sowie eine geringe Menge flüchtiger Basen enthält, unter denen Anilin, Picolin, Methylamin, Propylamin u. s. w. die bekanntesten sind.

Nach de Bary's Untersuchungen zeigen die Leimlösungen ein starke linksseitige Circumpolarisation, die durch Temperaturerhöhung abnimmt. Die Drehung bleibt nach Zusatz von Ammoniak dieselbe, sinkt dagegen auf Zusatz von Natronlauge bedeutend, weniger auf Zusatz von Säuren.

De Bary hat das Verhalten der Leimlösung gegen das polarisirte Licht zum Nachweis der Verdauung von Leim angewendet, indem die Drehung von Lösungen, die mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit zusammengebracht wurden, vor und nach dem Digeriren bestimmt wurde; künstliche Verdauungsflüssigkeit behält den gleichen, an und für sich geringen Grad von Linksdrehung, vor und nach dem Digeriren bei. Die Versuche sind mit dem Ventzke'schen Apparat angestellt:

Drehung	der	Lösung	vor	und	nach	dem	Digeriren.
„	„	„	2,4	„	1,9	„	„
„	„	„	7,0	„	6,3	„	„
„	„	„	8,0	„	6,0	„	„

Verwandlungen und Zersetzungen der Gallerte. Die wichtigste Eigenschaft der Gallerte, aus ihren heißen Lösungen beim Erkalten wieder zu gelatiniren, geht durch anhaltendes Kochen der Gallerte mit Wasser verloren. Berzelius erwärmte eine gelatinirte, klare Masse von Hausenblase 6 Tage hindurch täglich 10 Stunden auf 80°, die Gallerte nahm täglich an Festigkeit ab, nach dem 6. Tage gelatinirte die Flüssigkeit nicht mehr und hinterließ eine bräunliche Masse beim Verdampfen, welche, ohne zu quellen, im Wasser löslich war.

Gmelin prüfte die Reactionen dieses veränderten Leimes, konnte aber außer dem Nichteintreten des Gelatinirens keine wesentlichen Unterschiede gegen gewöhnlichen unveränderten Leim entdecken.

Goudoever und Mulder analysirten den durch Kochen veränderten Leim, derselbe enthielt:

	Mulder, nach 100-stündigem Kochen.	Goudoever nach 55-stündigem Kochen.	
Kohlenstoff	48,97	48,82	48,88
Wasserstoff	6,74	6,56	6,54
Stickstoff	—	17,36	—
Sauerstoff	—	27,26	—
		100,00	

Die Zusammensetzung des durch Kochen veränderten Leimes ist also nur wenig von der des unveränderten verschieden. Goudoever nimmt an, daß auf 4 At. Leim 1 At. Wasser eingetreten sei.

Nach Knapp (s. dessen Technologie, Artikel Leimsiederei) sprechen diese Zahlen indessen eher für eine Sauerstoffaufnahme als für die Ansicht Goudoever's.

Concentrirte Schwefelsäure löst und zersetzt zugleich die Gallerte in der Kälte; wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden gekocht, dann mit Kreide neutralisirt, so scheiden sich nach der Concentration der filtrirten Lösung beim Erkalten neben noch nicht untersuchten Stoffen Leucin und zuletzt Glycocoll (Leimzucker) krystallinisch aus, welche beide weiterhin beschrieben werden sollen; Gerhard hat hierbei noch auf die Bildung einer zuckerartigen, gährungsfähigen Substanz aufmerksam gemacht. Durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefelsäure und Sauerstoff abgebenden Körpern, wie z. B. Braunstein oder saurem chromsauren Kali, werden aus Gallerte fast dieselben Producte er-

halten, welche bei gleicher Behandlung eiweißhaltige Stoffe liefern, namentlich Cyanwasserstoffsäure, Essigsäure, Valeriansäure und Benzoesäure, ferner zwei ölartige Körper, von denen das Valeronitril in Ammoniak und Valeriansäure, das Valeracetonitril in Ammoniak, Essigsäure und Valeriansäure sich zerlegen läßt; zugleich tritt ein nach Zimmt riechendes schweres Oel auf, welches noch nicht untersucht ist. Salpetersäure zersetzt die Gallerte beim Erwärmen vorzüglich in Oxalsäure.

Ueber das Verhalten des Leimes zu verschiedenen Salzen hat Hylten-Cavallius folgende Beobachtungen veröffentlicht.

Setzt man zu einer lauwarmen, 15- bis 20-procentigen Leimlösung kohlensaures Kali oder Natron, neutrales weinsaures Kali, Seignettesalz, Bittersalz, so gerinnt der Leim, wahrscheinlich mechanisch durch die Salze aus der Lösung verdrängt.

Eine mit Kochsalz, Salmiak, Salpeter, Chlorbarium, saurem chromsauren Kali gesättigte lauwarme Leimlösung gelatinirt nicht beim Erkalten.

Durch Zusatz größerer Mengen von Alaun zu einer concentrirten Leimlösung fällt der Leim als durchscheinende farblose Masse aus. Zusatz von geringen Mengen von Alaun macht die Leimlösung sehr zähe. Gegenwart von Säuren verhindert diese Wirkung des Alauns. Eisenoxydsalze geben dieselbe Reaction wie die Thonerdesalze. Alaun und Eisensalze vermindern die Bindekraft des Leimes.

Mit verdünnten Säuren versetzte Leimlösungen gelatiniren für sich allein nicht, dagegen auf Zusatz von Kochsalz.

Werden Leimschnitte in Lösungen von saurem chromsauren Kali gestellt, so bleiben sie unlöslich in Wasser.

Kochen mit gelöschtem Kalk beraubt die Leimlösung vollständig ihrer Eigenschaft zu gelatiniren und verwandelt sie in eine beim Verdunsten gummiähnlich werdende, farblose Masse, die in kaltem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung löslich ist.

Die Einwirkung von Ozon auf das Glutin hat Gorup-Besanez studirt. Wenn man einer wäßrigen Lösung von feinster französischer Gelatine (Knochengallerte) einige Tropfen Kalilauge zusetzt und durch die Flüssigkeit stark ozonisirte Luft streichen läßt, so findet eine vollständige Absorption des Ozons Statt, nach 10 bis 12 Stunden ändert sich die blaßgelbe Färbung der Flüssigkeit in ein violettes Rosa, welches aber bald wieder verschwindet. Nach dreiwöchentlicher Einwirkung besaß die concentrirte Flüssigkeit eine bräunliche Färbung, war ohne alle klebende Beschaffenheit und gelatinirte auch nach längerem Stehen nicht mehr. Alkohol erzeugte in dieser Lösung einen völlig amorphen Niederschlag, der sich ohne Schwierigkeit abfiltriren ließ. Mineralsäuren und Essigsäure erzeugten in der ozonisirten Leimlösung weder Trübung noch Fällung, Gerbsäure ließ die Flüssigkeit ebenfalls klar, eben so negativ verhielt sich dieselbe gegen Chlorwasser und Quecksilberchlorid, dagegen gaben Alaun und Kupfervitriollösungen ziemlich starke Fällungen, salpetersaures Quecksilberoxydul starke Trübung, Eisenchlorid blieb ohne Einwirkung.

Aus diesen Reactionen geht hervor, daß durch die Einwirkung des Ozons das Glutin eine totale Veränderung erfahren hatte. Bezüglich der Natur der gebildeten Producte konnte nur constatirt werden, daß die Lösungen weder Leim noch Albuminate enthielten, daß dieselben ferner beim Eindampfen einen braunen amorphen, extractartigen Rückstand ließen, der beim Erhitzen unter Aufblähen und dem Geruch nach Horn verbrannte und eine, etwas schwefelsaures Kali haltende Asche ließ. Das Filtrat von dem durch Alkohol erzeugten flockigen Niederschlag abgedampft, ließ ebenfalls eine geringe Menge extractartigen Rückstandes.

Leitet man Chlorgas in eine mäßig concentrirte Gallertlösung, so umgiebt sich bald jede durchgehende Gasblase mit einer weißen elastischen Haut; die Mehrzahl dieser Häute sammelt sich an der Oberfläche der Lösung, bildet einen Schaum, während die klare Lösung durch eine weiße flockige Substanz trübe und milchig wird und auf dem Boden des Gefäßes sich eine gallertartige, halbdurchsichtige Materie anhäuft. Der gebildete Schaum riecht stark nach Chlor, kann ohne Zersetzung nur bei 30 bis 40° getrocknet werden und schmilzt schon unter 100°; die am Boden sich abscheidende Materie riecht gleichfalls stark nach Chlor, verwandelt sich in einem Luftstrome von 40° nur sehr langsam in eine schwer fließende Flüssigkeit und wird, bis 100° erwärmt, sogleich in eine dicke, nach chloriger Säure riechende Flüssigkeit verwandelt. Mulder und van Goudoever haben diese Producte analysirt und halten danach den sich bildenden Schaum für eine Verbindung von 4 At. Gallerte mit 1 At. chloriger Säure, die am Boden des Gefäßes sich abscheidende Materie aber für eine Verbindung von 2 At. chloriger Säure und 3 At. Gallerte; es bildet sich jedoch bei dieser Zersetzung viel mehr Salzsäure, als bei Entstehung der erwähnten Verbindungen der Rechnung nach sich abscheiden müßte, weshalb ihre Zusammensetzung noch weiter durch Analysen festgestellt werden muß. Brom und Jod gehen ähnliche Verbindungen mit Gallerte nicht ein.

Gallusgerbsäure wie alle übrigen Gerbsäuren bilden mit Gallerte eigenthümliche Verbindungen, welche so wenig in Wasser löslich sind, daß sie noch in Lösungen entstehen, die 0,005 Proc. Gallerte enthalten. Die Gerbsäure ist deshalb ein ausgezeichnetes Reagens auf Gallerte und umgekehrt diese ein Erkennungsmittel für Gerbsäure; ist die Gallertlösung ziemlich concentrirt, so entsteht beim Vermischen derselben mit Galläpfelaufguß oder mit anderen Gerbsäurelösungen ein dichter oder flockiger, käsiger, weißer Niederschlag, der an der Luft sich bald bräunt und nach dem Austrocknen eine harte, spröde Masse bildet, die sich pulvern läßt, in Wasser, Aether und Weingeist unlöslich, dagegen in heißer Kalilauge löslich ist. Diese für die Lederbereitung äußerst wichtige Verbindung der Gerbsäure mit Gallerte (Leim) soll nach Mulder's und Schiebel's Untersuchungen eine abweichende Zusammensetzung haben; je nachdem die Leimlösung mit einem Ueberschuß oder einer geringeren Menge der Gerbsäurelösung vermischt wurde, sollen Verbindungen von:

1 At. Leim mit 1 At. Gerbsäure
1 „ „ „ 2 „ „
2 „ „ „ 3 „ „

entstehen; es scheinen aber diese Verbindungen nicht constant zusammengesetzt zu sein; der Leim wird sich vielleicht mit den verschiedensten Mengen Gerbsäure vereinigen können, nimmt aber nach Dumas' Angaben immer mindestens 60 Proc. davon auf, wenn die Gerbsäurelösung im Ueberschuß vorhanden ist.

Von den Zersetzungsproducten der Gallerte haben Glycocoll und Leucin in neuerer Zeit ein hohes Interesse erlangt, weil sie häufig im thierischen Organismus auftreten.

Glycocoll, Glycin, Leimzucker ist zuerst von Braconnot aus Hausenblase mit Schwefelsäure, später von Mulder aus Leim durch Alkali neben Leucin erhalten. Wird 1 Th. Leim mit 2 Th. englischer Schwefelsäure übergossen, nach 24 Stunden mit 8 Th. Wasser vermischt und die Flüssigkeit unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht, so ist in der Lösung Glycin enthalten und läßt sich daraus abscheiden, wenn die saure Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt, darauf der sich bildende und nach dem Erkalten der Lösung zum größten Theil sich abscheidende Gips abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet wird; der bleibende Rückstand muß mit Weingeist ausgezogen werden, welcher Gips und Ammoniaksalze ungelöst zurückläßt, und die weingeistige Glycocolllösung zuerst in gelinder Wärme abgedampft, zuletzt der freiwilligen Verdunstung ohne Anwendung von Wärme überlassen werden; neben etwas Leucin scheiden sich nach längerem Stehen der Lösung Krystalle von Glycin aus, die mit schwachem Weingeist gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Auch durch Kochen des Leims mit Kali bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung wird nach Sättigung der Lösung mit Schwefelsäure und Abdampfen derselben ein Rückstand erhalten, aus dem Weingeist, unter Zurücklassung von schwefelsaurem Kali, Glycin auszieht. Das Glycin findet sich nicht frei im thierischen Körper, aber mit Benzoesäure gepaart in der im Harn der Pflanzenfresser auftretenden Hippursäure; es ist ferner in der Galle gepaart mit Cholsäure als Glycocholsäure enthalten und kann aus diesen gepaarten Säuren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren gewonnen werden, wobei erstere Wasser aufnehmen, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure.}}$$

Glycocoll krystallisirt in farblosen, luftbeständigen rhombischen Säulen; seine wäßrigen Lösungen schmecken süß, worauf sich sein Name „Leimzucker" bezieht; aber da sie nicht gährungsfähig sind und keine Reaction auf den polarisirten Lichtstrahl zeigen, so ist Glycin keine eigentliche Zuckerart. Mit Säuren, Basen, Salzen geht Glycocoll meistens gut krystallisirende Verbindungen ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt es sich und bildet Wasserstoff, Ammoniak, Cyankalium und oxalsaures Kali; beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Braunstein nimmt es Sauerstoff auf und liefert Wasser, Kohlensäure und Blausäure; leitet man in seine wäßrige Lösung salpetrige Säure, so entsteht eine Säure, welche aus dieser Lösung durch Aether ausgezogen werden kann, die Glycin- oder Glycolsäure:

$$\underbrace{2C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + \underbrace{2NO_3}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_8H_8O_{12}}_{\text{Glycolsäure.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{4N}_{\text{Stickstoff.}}$$

Zusammensetzung des Glycocolls: $C_4H_5NO_4$.

Leucin, Käseoxyd, wurde zuerst von Braconnot aus Fleisch und Muskelsubstanz durch anhaltendes Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure erhalten; das entstehende Extract wurde mit Weingeist ausgezogen und das nach dem Abdampfen des Auszuges zurückbleibende Leucin durch Umkrystallisiren gereinigt. Später erhielt es Mulder beim Kochen von Eiweiß, Kleber oder Caseïn enthaltenden thierischen Substanzen mit Kalilauge, wobei zugleich Glycin auftritt; Proust erkannte es als ein bei Fäulniß von Käse und Leim häufig entstehendes Zersetzungsproduct, Zollikofer stellte es aus thierischem elastischen Gewebe mitelst Schwefelsäure dar. Leucin läßt sich sehr gut aus Hornsubstanz gewinnen: 2 Pfd. Hornspäne werden mit 5 Pfd. Schwefelsäure und 13 Pfd. Wasser 24 Stunden hindurch unter stetem Erneuen des verdampfenden Wassers gekocht, die noch heiße saure Lösung mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction gesättigt, der sich abscheidende Gips abfiltrirt, die braungelbe Lösung bis auf 12 Pfund abgedampft, worauf zur Abscheidung des mit dem Leucin und einem zugleich sich bildenden neuen Körper, dem Tyrosin, verbundenen Kalks eine Lösung von Oxalsäure zugesetzt wird. Aller in Lösung gewesene Kalk scheidet sich als oxalsaurer Kalk aus; er wird abfiltrirt, die Lösung eingedampft, aus welcher nach dem Erkalten neben Leucin meistens etwas Tyrosin auskrystallisirt, während Glycin in der rückständigen braunen Mutterlauge gelöst bleibt. Die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des Tyrosins und Leucins in Wasser gestatten eine Scheidung des ersteren vom letzteren durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren aus Wasser, wobei das Tyrosin zuerst sich ausscheidet, das leichter lösliche Leucin erst später aus der Lösung krystallisirt; letzteres wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten. Leucin kann auch aus dem Aldehyd der Valeriansäure erhalten werden, wenn dessen Ammoniakverbindung, Valeraldehydammoniak, mit Salzsäure und starker Cyanwasserstoffsäure erwärmt wird; die Salzsäure bildet mit dem Ammoniak Chlorammonium und unter Wasseraufnahme vereinigt sich der Valeraldehyd mit Cyanwasserstoffsäure zu Leucin nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeraldehyd.}} + \underbrace{C_2NH}_{\text{Cyanwasserstoffsäure.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}}$$

Zusammensetzung des Leucins: $C_{12}H_{13}NO_4$.

Das Leucin, welches sich zuweilen im Harn und der Leber Kranker findet, bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen unter Luftzutritt unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber mit einem Geruch nach verbrennendem Horn verkohlen. Wie Glycin vereinigt sich auch Leucin mit Säuren, Basen und Salzen zu krystallisirenden Verbindungen; salpetrige Säure zersetzt das in Wasser gelöste Leucin und bildet damit Leucinsäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_{12}H_{13}NO_4)}_{\text{Leucin.}} + \underbrace{2NO_3}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_{24}H_{24}O_{12}}_{\text{Leucinsäure.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{4N}_{\text{Stickstoff.}}$$

Trocknes Leucin bei Luftabschluß bis 180° erhitzt, zersetzt sich hauptsächlich in Kohlensäure und Amylamin, ein Ammonaik, in welchem 1 At. Wasserstoff durch das im Amylalkohol (Fuselöl) enthaltende Radical Amyl ($C_{10}H_{11}$) substituirt ist:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} = \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ H\\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Amylamin.}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Bei Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Leucin wird Valeraldehyd erhalten; wird Leucin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so bilden sich Kohlensäure und eine Cyanverbindung des im Tetrylalkohol enthaltenen Radicals Tetryl, das Cyantetryl oder Valeronitril; bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure enthält das Destillat Valeriansäure und im Rückstande bleibt schwefelsaures Ammoniumoxyd; wird dem Leucin ohne Zusatz einer Säure durch Erhitzen mit Bleisuperoxyd Sauerstoff zugeführt, so erhält man wenig Cyantetryl, in größerer Menge dagegen Butylaldehyd, der mit gleichzeitig auftretendem Ammoniak in Verbindung tritt. Schmelzendes Alkali veranlaßt aus Leucin die Bildung von Valeriansäure unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung.

Bildung, Zusammensetzung und Zersetzung des Glycocolls und Leucins lassen beide als Glieder einer Reihe von organischen Verbindungen erscheinen, welche sich von einander durch einen Mehr- oder Mindergehalt von C_2H_2 in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, mithin homologe Körper sind; Glycocoll ($C_4H_5NO_4$) ist das erste, Alanin ($C_6H_7NO_4$) das zweite, Leucin ($C_{12}H_{13}NO_4$) das fünfte Glied dieser Reihe, deren zwischenliegende Glieder sich aus den betreffenden Aldehydammoniaken, Blausäure und Salzsäure darstellen lassen. Wie sich Leucin aus dem Aldehyd der Valeriansäure, Alanin aus dem der Essigsäure mittelst Blausäure darstellen läßt, so würde bestimmt auch Glycocoll aus dem Aldehyd der Ameisensäure bei gleicher Behandlung erhalten werden können, wenn der letztere bekannt wäre. Bei Behandlung mit salpetriger Säure liefern die drei homologen Körper Säuren, die wieder unter sich homolog sind:

Glycocoll, $C_4H_5NO_4$ = Glycolsäure, $C_8H_8O_{12}$.
Alanin, $C_6H_7NO_4$ = Milchsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$.
Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4$ = Leucinsäure, $C_{24}H_{24}O_{12}$.

Alle drei Körper ergeben bei Einwirkung schmelzender Alkalien neben Ammoniak und Wasserstoff die Säuren, aus deren Aldehyd sie dargestellt werden können; für Leucin und Alanin ist festgestellt und für Glycin mehr als wahrscheinlich, daß sie beim trocknen Erhitzen unter Luftabschluß sich in Kohlensäure und ein Ammoniak zerlegen, in welchem 1 At. Wasserstoff durch das Radical desjenigen Alkohols substituirt ist, welcher dem zu ihrer Darstellung dienenden Aldehyd zugehört:

$$\text{Leucin, } C_{12}H_{13}NO_4 = C_2O_4 + N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ H\\ H\end{matrix}\right. \text{(Amylamin).}$$

$$\text{Alanin, } C_6H_7NO_4 = C_2O_4 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right. \text{(Aethylamin).}$$

Es ist dieses eine Zersetzung, welche die Umwandlung eines Säureradicals, wie es in den Aldehyden und den erwähnten drei Körpern angenommen werden muß, in ein Alkoholradical, wie es in dem auftretenden substituirten Ammoniak enthalten ist, ergiebt.

Eine wäßrige Gallertlösung kann viel mehr phosphorsauren Kalk und Kalkhydrat gelöst enthalten, als reines Wasser; die Gallertlösung wird dadurch nicht verändert, weshalb sich diese Kalkverbindungen sehr häufig in der Gallerte finden, sich beim Lösen derselben in vielem Wasser oder beim Vermischen der Lösung mit Kalihydrat als weißes Pulver ausscheiden oder beim Verbrennen der Gallerte unverändert zurückbleiben. Gallerte verliert beim Lösen in mäßig concentrirten Alkali- oder Ammoniaklösungen ihre Eigenschaft, nach dem Erkalten ihrer Lösungen zu gelatiniren; wird die alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisirt und eingedampft, so erhält man einen mit essigsaurem Kali gemengten Rückstand, der sich in Weingeist löst; in dieser weingeistigen Lösung wird von Schwefelsäure ein Niederschlag erzeugt, der aus vielem schwefelsauren Kali, aber auch etwas veränderter Gallerte besteht, sich in Wasser löst, durch Abdampfen leicht in Krystallen erhalten werden kann und aus seinen Lösungen durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Durch Alaunlösung, schwefelsaures Eisenoxyd, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, Quecksilberoxydullösung wird Gallerte in der Kälte nicht gefällt. Quecksilberchloridlösung trübt die Gallertlösung und der anfänglich wieder verschwindende Niederschlag bleibt, sobald ein Ueberschuß des Fällungsmittels angewendet wird, als ein weißes, zusammenhängendes und elastisches Coagulum zurück. Silber- und Goldsalzlösungen verändern Gallertlösungen für sich nicht, aber sie werden, damit gemischt, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes theilweis zu Metall reducirt. Schwefelsaures Platinoxyd verursacht in Gallertlösung einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich an der Luft schwärzt und auch in so stark verdünnten Gallertlösungen entsteht, daß darin durch Gerbsäure keine Gallerte mehr angezeigt wird. E. Davy hält daher schwefelsaures Platinoxyd für ein geeignetes Reagens auf Gallerte, vorzugsweise in solchen Lösungen, in denen gleichzeitig Eiweiß enthalten ist. Zinnchlorür fällt aus Gallertlösungen eine braune Substanz, dagegen läßt Zinnchlorid die Lösung unverändert.

Zum Nachweis der Gallerte empfiehlt Lea folgende Reaction, die mit der Millon'schen bekannten Reaction auf Proteïnverbindungen im Wesentlichen übereinstimmt. Wird Gallerte in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gebracht, so nimmt sie nach und nach eine starke rothe Farbe an und löst sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit schwer rother Farbe, die, wenn die Lösung einige Minuten gekocht wird, noch etwas nachdunkelt. Durch chlorsaures Kali wird die Lösung rasch entfärbt und schmutzig gelb. In salpetersaurem Quecksilberoxydul löst sich die Gallerte, wenn sie einige Minuten gekocht wird, mit gelblicher Farbe. Die Reaction ist indessen nicht sehr empfindlich und erreicht ihre Grenze bei ½-procentigen Lösungen von Gallerte, eine solche Lösung zeigt nach 24 Stunden eine sehr schwache, aber noch deutliche blaßrothe Farbe;

diese Reaction läßt sich in vielen Fällen zum Nachweis der Gallerte, natürlich bei Abwesenheit von anderen Proteïnverbindungen, verwenden.

Zusammensetzung der Gallerte. Der bis 120° C. getrocknete Leim besitzt nach den übereinstimmenden Analysen von Mulder und von Goudoever folgende Zusammensetznng:

	Mulder.		Goudoever.	
	aus Hirschhorn.	aus Hausenblase.	aus Hausenblase.	
Kohlenstoff	49,1	49,7	49,1	49,3
Wasserstoff	6,5	6,6	6,7	6,7
Stickstoff	18,3	18,3	—	—
Sauerstoff und Schwefel	26,1	25,4	—	—
	100,0	100,0		

Schlieper fand in der Hausenblase 0,54 bis 0,58 Proc. Schwefel und in der organischen Substanz der Knochen und des Elfenbeins auf 49,1 Th. Kohlenstoff 0,44 Th. Schwefel.

Der Leim besitzt fast genau dieselbe Zusammensetzung wie das leimgebende Gewebe, aus welchem er sich durch Kochen bildet. Scherer erhielt bei der Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanzen folgende Zahlen:

	Hausenblase.	Sehnen.	Sclerotica.
Kohlenstoff	49,5	49,8	50,0
Wasserstoff	6,9	7,2	6,1
Stickstoff	18,8	18,3	18,7
Sauerstoff	24,8	24,7	24,2
	100,0	100,0	100,0

Dasselbe beweist de Bary auf einem anderen, weit einfacheren Wege. Derselbe bestimmte das Gewicht eines bei 100° C. getrockneten Stückes Hausenblase in einer gewogenen Schale, zerkochte dann dasselbe in der Schale zu Leim, verdampfte das Wasser und wog den bei 100° C. getrockneten Rückstand. Dabei gaben:

Hausenblase.	Leim.
1,063 Grm.	1,066 Grm.
0,849 „	0,840 „
0,279 „	0,277 „

Mulder leitet aus seinen Analysen des Leims die Formel $C_{13}H_{10}N_2O_5$ ab, Liebig drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{96}H_{82}N_{15}O_{36}$ aus, während von Anderen der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_5$ der Vorzug eingeräumt wurde, welche unter der Berücksichtigung aufgestellt wurde, daß der Leim ebenso wie die anderen Proteïnverbindungen unter ihren Elementen bis zu 0,5 Proc. Schwefel enthält. Eine von M. Hunt gemachte Angabe, daß, wenn der für Stärke oder Cellulose festgestellten Formel die Elemente von Ammoniak zugezählt und die von Wasser abgezogen werden, sich die Zusammensetzung der Gallerte ergäbe:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Stärke.}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O_4}_{\text{Gallerte.}} + \underbrace{6\,HO}_{\text{Wasser.}}$$

ist nicht ohne Interesse, da nach Gerhardt durch Behandlung der Gallerte mit Schwefelsäure unter Anderen eine zuckerähnliche Substanz erhalten wird, welche wie der aus Stärke dargestellte Zucker gährungsfähig ist.

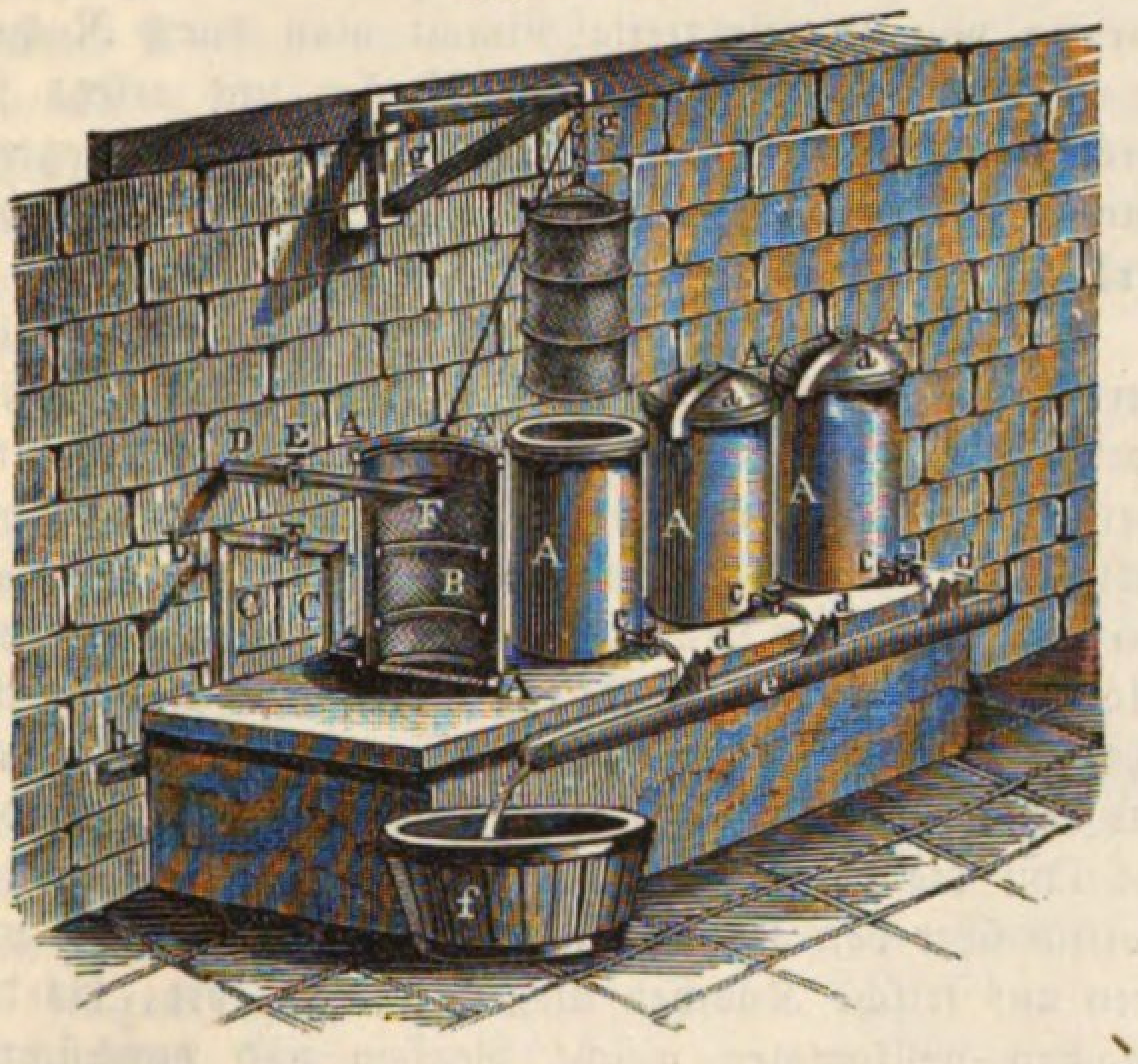
Fabrikmäßige Darstellung der reinen Gallerte. Gelatine. Knochenleim. Wegen ihres geringen Gehaltes an Fett und färbenden Bestandtheilen eignen sich Knochen besonders zur Anfertigung von reiner Gallerte; sie enthalten zwischen 31 bis 36 Proc. an leimgebendem Knorpel und lassen sich leicht von anhängendem Fleisch, Fett u. s. w. reinigen. Lockere, schwammige, für Drechslerarbeiten nicht gut brauchbare Knochen, sowie Abfälle von der Bearbeitung derselben, ferner Kalbsfüße werden, nachdem sie durch Waschen gereinigt sind, zunächst etwas zerkleinert, um die Umwandlung der Knochenknorpel in Gallerte zu beschleunigen; es ist zu beachten, daß bei dieser Zerkleinerung keine Erhitzung der Knochen stattfindet, denn sie würden sonst, wie z. B. durch Raspeln leicht einen brenzlichen Geruch annehmen, der sich auch auf die entstehende Gallerte übertragen würde; da die Knochen nicht so fein präparirt zu sein brauchen, wie es zu landwirthschaftlichen Zwecken nöthig ist, so genügt es, wenn die vorher in Wasser eingeweichten Knochen noch naß zwischen zwei gefurchten Walzen aus Gußeisen zerdrückt oder mittelst eines hölzernen Handschlägels zerquetscht werden, dessen untere Fläche mit breitköpfigen Nägeln beschlagen ist; die Knochen werden auf einen Klotz gelegt, der mit einer gußeisernen, kreuzweis gefurchten oder auch ebenen Platte bedeckt ist, und dann wird der Schlag mit dem Schlägel so ausgeführt, daß mit einem Schlage der Knochen hinreichend zersplittert ist. Am besten werden die so zerkleinerten Knochen gleich frisch zu Gallertbildung verbraucht; ist dieses jedoch nicht möglich, so müssen sie entweder in Salzwasser oder als trocknes Pulver aufbewahrt werden.

Verschiedene Methoden sind zur Bildung und Ausziehung der Gallerte aus Knochen vorgeschlagen und angewendet, die alle darin übereinstimmen; daß sie entweder die mittelst Salzsäure aus den Knochen dargestellte Knorpelsubstanz mit Wasser zu kochen vorschreiben oder die Knochen selbst entweder mit siedendem Wasser oder mit heißen Wasserdämpfen auszuziehen verlangen.

Unstreitig ist die Behandlung der Knochen mit heißen Wasserdämpfen der vortheilhafteste Weg zur Gallertgewinnung; denn es werden dabei die Knochen fast vollständig erschöpft und die Gallertlösungen gleich von der Concentration erhalten, daß ein weiteres Einkochen derselben nicht nöthig ist. Der dazu gebräuchliche Apparat wurde zuerst von d'Arcet angegeben und in den Spitälern von Paris angewendet; er besteht aus vier Cylindern *AAAA*, Fig. 1106, welche aus Eisenblech oder inwendig verzinntem Kupferblech gefertigt und auf einem etwa 20 Zoll hohen Gerüste mit Schrauben befestigt sind; innen sind sie jeder mit einem von Eisendraht geflochtenen cylindrischen Korbe *B* versehen, welcher, wie im Holzschnitt angegeben, mittelst eines Flaschenzuges *g* aus dem Cylinder *A* herausgehoben werden kann; im ersten durchschnittenen Cylinder ist ein solcher Korb in seiner Stellung während der Benutzung des Apparates; an ihrer oberen Oeffnung sind die Cylinder mit dampfdicht schließenden Deckeln *aa* versehen, die in passender Weise festgeschroben werden können, auch wohl noch ein kleines durch verschiebbaren Schieber zu schließendes Loch besitzen. Aus dem gemeinschaftlichen Dampfrohr *h* kann in den unteren Theil eines jeden Cylinders durch das mit einem Hahn versehene Rohr

C Wasserdampf eintreten, ebenso in den oberen Cylinderraum aus der mit einem Wasserreservoir in Verbindung stehenden und zur Regulirung des Wasserzuflusses mit dem Hahn E versehenen Röhre D Wasser, und

Fig. 1106.



damit dieses Wasser mitten auf die im Korbe enthaltenen Knochen fallen kann, so ist an dieser im Cylinder mündenden Röhre D die Vorrichtung getroffen, daß daran nach dem Einsetzen des Korbes in den Cylinder mittelst einer Schraube ein bis zur Mitte des Cylinders reichendes Zinnrohr F horizontal angeschroben werden kann, welches an seiner unteren Seite mit feinen Löchern versehen ist, so daß das durch die Röhre D zugeführte Wasser in feinen Strahlen oder in Tropfen in die Mitte des Cylinders gelangt. Der Wasserbehälter, aus welchem die Röhre D gespeist wird, muß natürlich so hoch liegen, daß die mit der Röhre D verbundene Wassersäule den im Cylinder herrschenden Dampfdruck überwinden kann. Ein Thermometer b ist in dem Dampfrohr C befestigt; außerdem befindet sich an der dem Dampfrohr entgegengesetzten Seite des Cylinders nicht weit über dem Boden ein mit einem Hahn c verschließbares zinnernes Rohr d, durch welches die Gallertlösung aus dem Cylinder in eine Rinne e und aus dieser in einen Kübel f abfließen kann.

In nußgroße Stücke zerschlagene Knochen werden in den Korb geschüttet, dieser in den Cylinder gesetzt, dann mit dem Wasserrohr das Zinnrohr F verbunden und schließlich der Deckel aufgeschroben; sobald nun durch das Dampfrohr C Dampf in den Cylinder tritt, wird anfänglich zur Austreibung der Luft das im Deckel befindliche Loch geöffnet, bald aber wieder geschlossen und die Spannung der Wasserdämpfe so regulirt, daß das Thermometer etwa 105 bis 106° anzeigt; dann wird der Hahn E des Wasserrohrs geöffnet, damit etwas Wasser auf die Knochen fließen kann, und von Zeit zu Zeit müssen bei Oeffnung des Hahns c durch die Röhre d die anfänglich im Cylinder sich ansammelnden fettigen Materien abgelassen werden; treten die letzteren nicht mehr auf, so wird der Zufluß des Wassers geregelt, der Dampf in gleichmäßiger Spannung hinzugeleitet, die Cylinder außerhalb mit groben wollenen Stoffen umgeben, um die schnelle Abkühlung der Wasserdämpfe zu verhindern, und etwa von Stunde zu Stunde das Rohr d geöffnet, damit die Gallertlösung abfließen kann. Zur Extraction der Knochengallerte ist eine viertägige Dampfeinwirkung auf Knochen nöthig; der Zufluß des Wassers richtet sich dabei natürlich nach dem Grade der Concentration, welche die Gallertlösung besitzen soll. Aus 100 Pfd. Knochen werden in diesen Apparaten etwa 30 Pfd. feste Gallerte ausgezogen; soll daher die Gallertlösung 5 Proc. enthalten, so entstehen aus 100 Pfd. Knochen 600 Pfd. Gallertlösung, und wenn nach angestellten Versuchen von dem in dieser Lösung enthaltenen Wasser 30 Proc. durch Verdichtung der Wasserdämpfe im Cylinder entstehen, so müssen also 70 Proc. oder 420 Pfd. Wasser hinzufließen, und zwar, wenn die Ausziehung der Gallerte 4 Tage hindurch währt, auf 100 Pfd. Knochen in jeder Stunde $= 96 : 420 = 4{,}375$ Pfd.

Den in den Cylindern bleibenden Knochenrückstand hat man zur Knochenkohlefabrikation verwendet. Da derselbe nur ca. 8 Proc. organische Substanz enthält, so ist klar, daß aus ihm nur eine sehr schlechte, mit sehr gering absorbirenden Eigenschaften begabte Kohle erhalten werden kann. Näheres über die zu verwerfende Verwendung der Knochen von der Leimfabrikation zur Darstellung der Knochenkohle siehe unter Knochenkohle.

In Frankreich wird eine große Menge Gallerte durch Behandlung der Knochen mit Salzsäure und der zurückbleibenden Knochenknorpel mit heißem Wasser gewonnen. In kleine Stücke geschlagene Knochen werden gut gewaschen und in einem geeigneten Gefäße mit verdünnter Salzsäure von 1,04 spec. Gew. so übergossen, daß sie davon vollständig bedeckt sind; man läßt sie so an einem kühlen Orte 2 bis 3 Tage stehen, gießt dann die salzsaure Lösung ab und ersetzt sie durch eine neue Menge sehr verdünnter Salzsäure, wenn die in der Kälte ungelöst bleibenden Knochenknorpel noch nicht vollständig erweicht sein sollten; von der Salzsäure werden die phosphorsauren und kohlensauren Salze der Knochen ausgezogen, und damit die zurückbleibenden Knochenknorpel bis zur vollendeten Einwirkung der Säure unter der schwereren Lösung erhalten werden, befindet sich über dem Spiegel derselben ein Korbgeflecht, welches das Hervorragen der Knorpel aus der sauren Lösung verhindert. Sind die Knochenknorpel vollständig erweicht, so nimmt man sie aus der sauren Lösung heraus, bringt sie in conische Filtrirkübel und übergießt sie darin mehrere Male mit Wasser, um die anhängende Säure zu entfernen; zuletzt bringt man sie in Säcke von grober Leinwand und legt diese in fließendes Wasser, oder man übergießt sie im Filtrirkübel mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, wobei die anhängende Salzsäure sich mit Natron zu Kochsalz verbindet, welches sich durch nachfolgendes Waschen mit Wasser leicht entfernen läßt. Zur Entfernung der Säure werden die Knorpel auch wohl einige Tage in schwaches Kalkwasser gelegt, wobei die anhängende Salzsäure mit dem gelösten Kalk sich zu Chlorcalcium verbindet, das sich durch nachheriges Waschen mit Wasser entfernen läßt.

Die ausgewaschenen Knochenknorpel werden entweder

gleich zu Gallerte verarbeitet oder an der Luft, oder besser in der Trockenstube bei etwa 50° getrocknet; sie können in diesem Zustande, ohne zu verderben, aufbewahrt werden. Trockne Knorpel müssen längere Zeit vorher in Wasser liegen und erweicht werden, ehe sie zur Gewinnung von Gallerte mit der nöthigen Menge Wasser 6 bis 8 Stunden hindurch gekocht oder in dem schon beschriebenen Apparat heißen Wasserdämpfen ausgesetzt werden. Feste, dichte Knochen liefern hierbei etwa 15 Proc., lockere, poröse dagegen 20 bis 25 Proc. trockne Gallerte; soll die Gallerte rein erhalten werden, so muß die Ausziehung der Knochen mit reiner Salzsäure geschehen, will man aber die Gallerte für technische Zwecke verwenden, so läßt sich rohe Salzsäure und sonstige als Nebenproduct gewonnene Salzsäure enthaltende Lösungen, wie z. B. salzsaure Manganoxydullösungen aus den Bleichfabriken, dazu gebrauchen.

Gerland empfiehlt eine neue Methode der Extraction des Knochenleims, die darauf hinauskommt, daß die entfetteten Knochen mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure extrahirt werden, wodurch sich die Phosphate lösen. Sobald die Flüssigkeit die nöthige Consistenz erreicht hat, erhitzt man sie entweder bei gewöhnlichem Druck oder in einem Vacuumapparate, die Dämpfe von schwefliger Säure entweichen in einen Kohksthurm und die Phosphate werden unlöslich gefällt. Die extrahirten Knochen werden wie gewöhnlich verarbeitet.

Jullion und Pirie ließen sich folgendes Verfahren der Fabrikation von Knochenleim für England patentiren: Man trennt die mit größter Sorgfalt von allen anhängenden Schmutztheilen und Fett befreiten Knochen in zwei Sorten, indem man die dichteren schwereren von den leichteren dünneren absondert. Dann wird jede Sorte einzeln in kleinere Stücke zerschlagen, in einen luftdicht verschließbaren Raum gebracht und mit Salzsäure bedeckt. Bei der Bearbeitung von dichteren Knochen wendet man Salzsäure von 7° Tw., für lockere dünnere nur von 3 bis 3½° Tw. an und läßt die Säure nur in der Kälte auf die Knochen einwirken. Aus dem verschließbaren Raum wird nun vermittelst einer Pumpe die Luft ausgepumpt, sie tritt auch aus den feinen Höhlungen und Canälen der Knochen und wird durch Salzsäure ersetzt, welche die Knochenerde löst. Dichte Knochen läßt man mit der Salzsäure 48 Stunden im Vacuum, dünnere nur etwa halb so lange Zeit. Die Menge der anzuwendenden Salzsäure richtet sich nach der Dichte der Knochen; auf 1 Ctnr. Knochen von der größten Dichtigkeit sind 100 Gallonen Salzsäure von 7° Tw. nöthig, für dünne Knochen ebenso viel Säure von 3 bis 3½° Tw. Bei dieser Behandlung bleibt Rohleim zurück, der nachher wie gewöhnlich weiter verarbeitet wird.

Die Vortheile dieses Verfahrens sind Ersparnisse an Salzsäure und an Zeit.

Knochengallerte nach Gentele. Die Darstellung des Knochenleims nach Gentele zerfällt ebenfalls in die Operationen der Entfettung der Knochen, deren Behandlung mit Salzsäure zur Entfernung des phosphorsauren Kalks und die Ueberführung des Rückstandes in Leim.

Die Entfettung der Knochen geschieht am besten durch Auskochen in einem gußeisernen oder kupfernen Kessel; das Knochenfett begiebt sich an die Oberfläche und kann abgeschöpft werden. Da hierbei eine Auflösung der Leimsubstanz nicht beabsichtigt wird, so ist es nicht vortheilhaft unter Druck zu kochen. Zur Ersparung von Brennmaterial nimmt man durch Rechen die Knochen aus dem heißen Wasser und ersetzt sie durch neue, bis die Brühe gallertartig wird; letztere kann als Schweinefutter oder als Dünger verwerthet werden.

Extrahirt wird der phosphorsaure Kalk durch Salzsäure von 5 bis 7° B. Man stellt eine Reihe großer Bottiche auf, füllt sie mit den entfetteten Knochen und übergießt sie mit der Säure, so daß sie eben davon bedeckt sind. Die Einwirkung erfolgt ruhig und langsam; in demselben Maße, als der phosphorsaure Kalk gelöst wird, werden die Knochen biegsamer und durchsichtiger. Zur Ersparung von Salzsäure bringt man eine Reihe von Bottichen terrassenförmig über einander und läßt die Säure, nachdem sie 8 Tage im obersten Bottich über den Knochen gestanden, in den nächst unteren auf frische Knochen fließen und so fort, bis die Knochen vollkommen weich, biegsam und durchsichtig geworden sind. — Alte Knochen geben mehr phosphorsauren Kalk als frische, diese jedoch mehr Leim und Fett. Der Gehalt der Knochen an Leim ist sehr verschieden, er wechselt von 30 bis 45 Proc. Die festen Röhrenknochen enthalten am wenigsten Leim und am meisten phosphorsauren Kalk, während die porösen Hornknochen am meisten Leimsubstanz enthalten.

Die von den erdigen Bestandtheilen befreiten Knochen werden durch sorgfältiges Auswaschen von der Säure befreit. Am einfachsten hängt man sie in Weidenkörben in fließendes Wasser; fehlt dieses, so übergießt man sie mehrere Male mit kaltem Wasser, wäscht sie zuletzt noch in einer Trommel zur Neutralisation des letzten Restes der Säure mit Kalkmilch, entfernt dann den Kalk durch einmaliges Waschen und trocknet an der Luft.

Die vollkommen oder nur theilweise getrocknete Knochensubstanz wird in eine hohe Stande, welche mehrere Siebböden, einen gut schließenden Deckel und eine Abflußröhre besitzt, gefüllt. Die Knochensubstanz wird in dünnen Schichten auf den Siebböden ausgebreitet und durch eine passende Oeffnung im Deckel gespannte Wasserdämpfe aus einem Dampfkessel hineingeleitet, ein Theil des Dampfes condensirt sich, löst den Leim und läuft aus dem Abflußrohr als ein Strom flüssiger Gallerte, die gewöhnlich so concentrirt ist, daß sie sogleich in die Kästen ausgegossen werden kann, wo sie zu den Blöcken erstarrt, aus denen die Leimtafeln geschnitten werden. Kommt nach längerer Zeit dünnere Gallerte, so öffnet man die Stande, bringt die zu Leimklumpen aufgequollene Knochenmasse mit dieser dünnen Gallerte in einen Kessel, erhitzt sie, bis die Masse gleichmäßig gelöst ist, und gießt sie in die Formkästen.

Zur Entfettung der Knochen wird neuerdings Schwefelkohlenstoff in Apparaten, welche den bei der Oelfabrikation angewendeten vollkommen ähnlich sind, gebraucht.

Um Gallerte aus ihren Lösungen fest, in einer haltbaren und für den Gebrauch bequemen Form darzustellen, wird die nach den beschriebenen Verfahren erhaltene Gallertlösung durch ruhiges Stehen in mäßig erwärmten Gefäßen geklärt, dann noch warm auf Schiefer- oder Steinplatten ausgegossen. Beim Erkalten gesteht die Gallerte, so daß sie in beliebig große Platten geschnitten werden kann, welche auf netzförmig mit Bindfaden durchflochtenen Rahmen zuerst in der Luft, später in der Trockenstube ausgetrocknet werden und dann als schwach gelbliche, fast durchsichtige dünne Tafeln in den Handel kommen (s. Leimbereitung).

Einige Abänderungen in dem angeführten Verfahren zur Gewinnung von Gallerte beziehen sich auf Reinigung eines aus schlechtem Material gewonnenen Products oder auf Darstellung der Gallerte in einer für verschiedene Zwecke geeigneten Form; sie sind zum Theil für England patentirt worden.

George Nelson nahm im Jahre 1839 ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung reiner, durchsichtiger Gallerte aus Kalbsfellabfällen und einer minder guten Sorte aus anderen von Haaren, Wolle, fleischigen und fettigen Theilen befreiten Häuten. Das Verfahren ist folgendes: Die geschnittenen, gut gewaschenen Stoffe werden mit Aetznatron- oder Aetzkalilauge geschüttet, deren Temperatur 15° beträgt, und bleiben darin ungefähr 10 Tage lang oder so lange liegen, bis sie größtentheils erweicht sind; darauf werden sie herausgenommen und in ein Gefäß eingepackt, das mit einem Deckel gut verschlossen wird; die leimgebenden Stoffe werden hierdurch vollständig erweicht, in diesem Zustande in einem sich drehenden Cylinder mittelst eines durchgehenden Wasserstroms vom anhängenden Alkali befreit und danach in einem gut zu verschließenden Raume der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt, endlich durch Pressen möglichst von Wasser befreit. Die von der schwefligen Säure gebleichte, erweichte Masse wird in passenden Gefäßen durch heiße Wasserdämpfe theilweise in Gallerte verwandelt, deren Lösung durchgeseiht und einige Zeit bei einer Temperatur von 50° hingestellt wird, damit sich beigemischte Unreinigkeiten zu Boden setzen können; die geklärte Lösung wird auf Marmor- oder Schieferplatten ungefähr in der Dicke eines halben Zolls ausgegossen und wenn sie nach dem Erkalten hinreichend fest geworden ist, abgeschnitten, zur Entfernung jeder Spur von anhängender Säure noch gewaschen und noch einmal bei ungefähr 35° im Wasserbade in wenig Wasser gelöst, die Lösung aber wie vorher auf Steinplatten ausgegossen und die erhaltenen Gallerttafeln auf Netzen an der Luft getrocknet.

J. und G. Cox in Edinburgh wurde 1844 ein Verfahren zur Darstellung einer Gallerte patentirt, welche die aus Hausenblase bereitete an Reinheit übertreffen sollte. Vorzüglich verwenden die Patentnehmer Schulter- und Rückentheile der Ochsenfelle, die vollständig von Fleisch, eiweißhaltigen Stoffen, Haaren &c. befreit sein müssen, lassen diese zuerst mit Wasser gut auswaschen, dann mit einer ähnlichen Maschine, wie sie zum Strohschneiden gebräuchlich ist, in Stücke zerschneiden und diese weiter auf einer Mühle zerkleinern, wie sie der Papierfabrikant zur Darstellung des Papierbreies verwendet; bei dieser letzten Operation fließt fortwährend Wasser durch die Mühle, wodurch alle an den Geweben haftenden Unreinigkeiten fortgeführt werden. Die so zerkleinerte Masse wird nun zwischen Walzen gepreßt, mit der hinreichenden Menge Wasser übergossen und einer zwischen 70 bis 100° liegenden Temperatur im Wasserbade ausgesetzt; die nach einiger Zeit daraus entstehende Gallertlösung soll dann bis auf 70° erkalten und auf 700 Th. mit 1 Th. frischem Ochsenblut gemischt werden; bei etwas steigender Temperatur gerinnt das Eiweiß des Blutes und steigt als Schaum an die Oberfläche oder senkt sich als Flocken zu Boden, wobei es alle Unreinigkeiten der Lösung einhüllt und diese klärt. Hat die warme Lösung einige Zeit gestanden und sich geklärt, so wird sie auf kalte Platten ausgegossen, auf denen sie nach dem Erkalten gelatinirt, in jede beliebige Form geschnitten werden kann und am besten in einem luftverdünnten Raume getrocknet wird. Die Gallertlösung kann auch in Rinnen eingegossen werden, welche anfangs durch Dampfheizung erwärmt werden können, $\frac{1}{2}$ Zoll breit, 1 Zoll etwa tief und von einander $\frac{1}{8}$ Zoll entfernt sind; die darin nach dem Erkalten erstarrte Gallerte wird schließlich an der Luft ausgetrocknet.

Auf die Darstellung von Gallerte aus Knochen oder Elfenbein mittelst eines Digestors nahm C. B. Roper 1845 ein Patent; in einem solchen Gefäße werden auf je 100 Pfd. zerkleinerte Knochen 6 Gallonen Wasser gegossen, der Digestor verschlossen und in denselben aus einem Dampfkessel $3\frac{1}{2}$ Stunden Dampf zugeleitet, dessen Spannung dem Druck von 2 bis $2\frac{1}{4}$ Atmosphären gleichkommt. Sind die Knochen in Pulver angewendet, so muß die Gallertlösung vom nicht gelösten Knochenrückstande durch Leinen abgepreßt werden; waren sie aber in Stücke zerschlagen, so fließt die Gallertlösung ohne Pressen vom Rückstande ab. Die weitere Behandlung der Gallertlösung bietet nichts Eigenthümliches, nur läßt der Patentnehmer zu der Gallertlösung vor ihrem Erkalten Citronen- oder Bittermandelöl zumischen, wenn die Gallerte für Gelées und sonstige Speisen verwendet werden soll.

Für die Darstellung von wasserfreier pulverförmiger Gallerte, welche nicht schimmeln kann, dabei sich doch leicht in mäßig warmem Wasser auflöst, wurde Arney 1846 ein Patent ertheilt; er trocknet die Gallerte in Trockenstuben in einer zwischen 70 bis 100° schwankenden Temperatur und läßt sie auf gewöhnlichen Mühlen fein pulvern.

G. P. Swinborne's patentirte Verbesserung in der Darstellung von Gallerte aus Abfällen von Häuten, Bindegeweben &c. bezieht sich auf Reinigung des Rohmaterials vor der Gallertgewinnung; die dazu bestimmten Stoffe werden mit passenden Instrumenten zerschnitten und die Stücke in Wasser gelegt, welches täglich drei Mal abgelassen und immer wieder so lange durch neues ersetzt wird, bis weder das Wasser noch die gallertgebenden Stoffe irgend Geschmack und Geruch besitzen. Die Darstellung der Gallerte aus dieser Masse bietet nichts Eigenthümliches.

Fleck (s. Dr. Hugo Fleck, Die Fabrikation che-

mischer Producte aus thierischen Abfällen, S. 99) verbindet die Fabrikation des Knochenleims mit der Phosphorfabrikation. Die in die Phosphorfabrik gelieferten Knochen werden in großen luftigen Localen aufgespeichert und vor ihrer Verarbeitung einer mechanischen Reinigung dadurch unterworfen, daß man bedeckte Holzkörbe oder Netze von Strohgeflecht mit denselben angefüllt einige Zeit in fließendes Wasser hängt, um sowohl den anhängenden Staub und die Blutüberreste zu entfernen, als auch ein gelindes Erweichen der Sehnen und anderen Theile zu erreichen. Die aus dem Wasser gezogenen Knochen werden entweder in Körben aufgehängt, um das anhängende Wasser abtropfen zu lassen, oder auf eine rein gefegte Tenne geschüttet und ausgebreitet, auch wohl öfters umgeschaufelt, bis das anhängende Wasser möglichst entfernt ist. Sobald dieses geschehen, bringt man die Knochen in ein Walz- oder Stampfwerk, welches dieselben zu etwa wallnußgroßen Stücken zerkleinert. Walzwerke zeichnen sich durch regelmäßigere Wirkung vor den Stampfwerken aus, sie bestehen am besten aus zwei horizontal neben einander liegenden Walzen, deren Oberfläche der Länge nach mit 1,5 Centimeter tiefen Furchen versehen ist, so daß die dadurch entstandenen Erhöhungen nach oben keilförmig zugeschärft erscheinen, dieselben wirken, indem sich die Walzen in entgegengesetzter Richtung bewegen, zu gleicher Zeit drückend und schneidend. Unter den Walzen befindet sich ein eisernes Gefäß mit geneigtem Boden, welches die zerkleinerten Knochen aufnimmt und die ausfließende Marksubstanz durch eine am Boden angebrachte, mehr breite als hohe Oeffnung abfließen läßt. Zur möglichst vollständigen Entfernung der anhängenden Fetttheile werden die zerkleinerten Knochen in Körben in einen Bottich, welcher Wasser von 50 bis 60° C. enthält, gehängt. Eine höhere Temperatur gestattet freilich eine viel vollständigere Entfettung, jedoch auf Kosten der Leimsubstanz, von der ein ansehnlicher Theil bei höherer Temperatur gelöst wird. Auf der Oberfläche des warmen Wassers in den Bottichen sammelt sich das Fett, wird durch Schöpfgefäße abgehoben und kann nach dem Erstarren entweder als Maschinenfett oder zur Seifefabrikation gebraucht werden.

Nach dieser letzten Reinigung bringt man die Knochen in den Körben, nachdem dieselben durch Abtropfen möglichst von Wasser befreit sind, in hölzerne Standgefäße, welche so hoch sind, daß die Körbe bis zur Hälfte der Höhe in dieselben einragen, hängt letztere an quer über die Standgefäße gelegte Stäbe oder an Querbalken und setzt die Knochen nun der Einwirkung einer mittelst Wasser auf 7° B. (1,05 spec. Gew.) verdünnten Salzsäure aus. Die Mischung von Wasser und Salzsäure im erforderlichen Verhältniß wird vor dem Einhängen der Körbe vorgenommen und letztere nur so lange mit dieser Flüssigkeit in Berührung gelassen, bis die obere Knochenschicht biegsam und schwach durchscheinend geworden ist, ein Zeichen der hinreichend vorgeschrittenen Extraction des Kalks.

Die Einwirkung der Salzsäure auf den phosphorsauren Kalk verläuft ruhig und ist, wenn das Gewichtsverhältniß der Knochen zur Salzsäure richtig eingehalten war (man rechnet gewöhnlich auf 1 Th. frische Knochen 4 Th. Salzsäure von 7° B.) in 6 bis 7 Tagen beendet. Gewöhnlich jedoch findet die Extraction in so concentrirter Säure nicht vollständig Statt und es erscheint überhaupt rathsam, die Knochen nur so lange mit der concentrirten Säure in Berührung zu lassen, bis sie anfangen zu erweichen und biegsam zu werden, man zieht dann die Körbe aus den Standgefäßen und senkt sie in solche, welche bis etwas über die Hälfte ihrer Höhe mit Salzsäure von 3° B. angefüllt sind; hier geht die Extraction vollständig vor sich. Die concentrirte Lösung von phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium wird zur Phosphorgewinnung in Abdampfpfannen concentrirt.

In der zweiten verdünnten Salzsäure verweilen die Knochen bis zu ihrer völligen Erweichung, welche man daran erkennt, daß die Knochen, ohne zu brechen, sich leicht nach allen Richtungen biegen, an allen Stellen drücken lassen und ein durchscheinendes Ansehen besitzen; alsdann läßt man sie abtropfen und setzt sie wiederum einige Zeit, etwa 1/2 Stunde, dem Strome fließenden Wassers aus, taucht sie in ein Gefäß mit Kalkwasser mehrere Male ein und wäscht endlich nochmals. Das Kalkwasser wird bereitet, indem man in einem großen Bottich frisch gelöschten Kalk mit der 200-fachen Menge Wasser übergießt, gehörig mittelst eines hölzernen Spatels umrührt und dann einige Stunden sorgfältig bedeckt stehen läßt; es scheidet sich der ungelöschte Kalk am Boden ab, die überstehende klare Flüssigkeit wird mittelst bleierner Heber in das Gefäß abgezogen, in welches die in den Körben befindlichen Knochen eingesenkt werden sollen. Nach dieser letzten Behandlung sind die Knochen zur Leimbereitung genügend rein und können in irgend einem Leimkochapparat versiedet werden, sie geben einen sehr reinen und hellen Knochenleim.

Die verdünnte Salzsäure der zweiten Behandlung wird vortheilhaft, mit concentrirter Säure vermischt, zur Extraction frischer Knochen verwendet, da sie aus den Knochen nur wenig Kalk aufgenommen.

Reine Gallerte findet vielfache Anwendung. Obgleich der Werth der Gallerte als Nahrungsmittel mehrfach geleugnet ist, da es zweifelhaft ist, ob aus ihr im Organismus Proteïnstoffe gebildet werden können, und da sie proteïnhaltige Nahrungsmittel auf die Dauer bestimmt nicht ersetzen kann, so wird sie doch viel als Zusatz zu Nahrungsmitteln verbraucht und wirkt auch vielleicht insofern ernährend, daß sie dem Körper Ersatz für abgenutztes leimgebendes Gewebe gewährt. Häufig wird eine concentrirte Gallertlösung bei Bereitung von Fruchtgelées den Fruchtsäften zugesetzt, um darin die sich sehr oft durch Gährung zersetzt habende Pflanzengallerte zu ersetzen. Zur Bereitung von Gelées und dergleichen Speisen eignet sich besonders pulverförmige Gallerte, welche vor ihrem Erkalten schon mit Gewürzessenzen, Zucker und dergleichen schmackhaft gemacht worden ist, da sie einfach nur in warmem Wasser oder warmer Milch aufgelöst zu werden braucht. Wird Gallertlösung vor ihrem Erkalten mit concentrirter Fleischbrühe, Auszügen von Küchenkräutern und Gewürzen in passenden Verhältnissen gemischt, die schmackhaft gewordene Gallerte dann ausgetrocknet, gepulvert

und mit Mehl, Stärke oder Arrowroot gemengt, so erhält man ein sehr bequem zu transportirendes Pulver zur Darstellung einer nahrhaften Suppe. Zur Darstellung von **Bouillontafeln** kocht man zerhacktes und in einem steinernen Mörser zerstoßenes Fleisch mit Zusatz von Salz und Gewürzen in Gallertauflösung aus, dampft das durchgeseihte Extract im Wasserbade ab, formt es in Tafeln und trocknet diese in freier Luft oder in einer Trockenstube. Seit der fabrikmäßigen Darstellung von **Liebig's** Fleischextract kommt man von der gallerthaltigen Tafelbouillon immer mehr zurück und vermeidet vielmehr bei Darstellung jeder Art von Fleischextract die Bildung jeder Spur von Leim, da dieser so leicht zersetzbare Körper der Haltbarkeit des Extracts schädlich ist und demselben durch seine Zersetzungsproducte einen üblen Geschmack verleiht.

In der Medicin wird Gallerte zuweilen wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit stark und scharf schmeckenden Arzneimitteln zugesetzt, deren Geschmack dadurch gemildert wird. Dann findet sie in der Pharmacie vielfache Anwendung zur Anfertigung von **Gallertkapseln**; es sind dieses eiförmig gestaltete Kapseln von der Größe, daß man sie bequem verschlucken kann, ohne sie zerdrücken zu müssen, und werden mit solchen Arzneimitteln gefüllt, welche unangenehm schmecken, aber in dieser Umhüllung eingenommen werden können, ohne daß sie der Kranke schmeckt. 8 Th. Wasser, 8 Th. Gallerte, 2 Th. Zucker und 1 Th. Gummi arabicum werden im Wasserbade gelöst und in die noch warme Lösung eiserne Nadeln getaucht, welche an ihrem Ende eiförmig verdickt sind; die Nadel wird an diesem dicken Ende zuweilen mit Oel überwischt, damit die daran beim Eintauchen hängen bleibende und bald elastisch erstarrende Gallerte in Form einer offenen Kapsel sich leicht mit den Fingern abziehen läßt; diese werden dann mit ihrer Oeffnung nach oben gekehrt in ein mit entsprechend großen Löchern versehenes Brett eingestellt und mit den Arzneimitteln gefüllt, worauf die Oeffnung jeder einzelnen Kapsel mit einem Tropfen der concentrirten Gallertlösung verschlossen wird. Eine Lösung von Gallerte wird auch zum Ueberziehen von widrig riechenden und schmeckenden Pillen auf die Weise benutzt, daß man die Pillen an Nadeln gesteckt in die concentrirte Lösung eintaucht und nachher noch die Oeffnung des Nadelstichs damit verpinselt. (Gallerte zur Bereitung von Klebpflaster s. **Hausenblase**.)

Um Bilder, Karten und dergleichen mit einer unlöslichen Gallertschicht zu überziehen, nimmt man nach **Arney** eine Gallertlösung von solcher Stärke, daß sie beim Erkalten eine consistente Gallerte bildet, und mischt 4 preuß. Quart derselben etwa mit 2 Loth Ochsengalle; mit dieser Lösung wird eine Glasplatte so überzogen, daß sich auf derselben nach dem Erkalten ein dünner Ueberzug von Gallerte bildet, worauf die Platte in eine Lösung von essigsaurer Thonerde gelegt wird, damit die Gallerte Thonerde aufnehme und dadurch unlöslich werde. Nach 2 bis 3 Stunden wird die Platte aus der Lösung herausgenommen, gut gewaschen, hierauf der Ueberzug von unlöslicher Gallerte mit einer dünnen Gallertlösung überzogen, auf diese das zu überziehende, vorher gleichmäßig schwach angefeuchtete Papierblatt mit der Bildfläche aufgelegt und durch sanftes Reiben allenthalben glatt auf die Gallertschicht ausgebreitet. Die Rückseite des Bildes kann gleichfalls mit einer Gallertschicht überzogen und durch essigsaure Thonerdelösung unlöslich gemacht werden, wodurch bewirkt wird, daß es glatt und eben bleibt. Ist der Gallertüberzug auf der Glasplatte vollständig trocken geworden, so wird er ringsum abgeschnitten und das Bild von der Glasplatte abgenommen. Ganz vorzüglich eignet sich dieses Verfahren, um Photographien mit einem Firniß zu überziehen, der sie gegen Staub und Schmutz schützt und ihnen zu gleicher Zeit einen angenehmen Glanz ertheilt.

Gelatinefolien werden auf folgende Weise aus Gallerte angefertigt: 5 Pfd. Knochengallerte werden zerkleinert und mit Wasser übergossen 24 Stunden unter öfterem Abgießen und Erneuen des Wassers stehen gelassen; dann wird die erweichte aufgequollene Gallerte herausgenommen, ausgedrückt, in einem Kessel mit Wasser übergossen und darin die Gallerte im Wasserbade bei mäßiger Temperatur gelöst; wenn die Lösung die Consistenz des Oels angenommen hat, so wird ihr $^1/_4$ Loth in warmem Wasser gelöste Oxalsäure hinzugegossen, welche die braun gefärbte Lösung in eine weiße verwandelt, dann ferner, um die Geschmeidigkeit der Gallertplatte zu erhalten, $^1/_4$ Quart Weingeist und $^1/_2$ Loth weißer Kandiszucker zugesetzt. Sollen gefärbte Folien gefertigt werden, so wird die Masse gefärbt: **Blau**, dunkel oder hell, in gewissen Quantitäten aufgelöster Indigo oder gelöstes Berlinerblau; **Gelb**, mit einem wäßrigen Saffranauszuge; **Grün**, mit dem angeführten Blau und Gelb; **Roth**, mit einer Lösung von Carmin in Salmiakgeist; **Violett**, mit dem genannten Blau und Carmin. Die Lösung wird auf polirte Glasplatten ausgegossen, welche vorher mit geschlämmtem rothen Eisenoxyd geputzt und zuletzt mit Talkerde abgerieben sein müssen; letztere bringt auf der Glastafel solche Glätte hervor, daß die darauf gegossene Gelatine sich leicht wieder ablösen läßt, und ertheilt der Folie einen lebhaften Glanz. Die erhaltenen Gelatinefolien sind mehr oder weniger durchsichtig, lassen sich zusammenrollen, ohne zu zerbrechen, wie Papier mit der Scheere zerschneiden, mit Nadel und Faden an einander nähen, mittelst wäßriger Gelatinelösung auf einander kleben; mit Collodium gefirnißt werden sie wasserdicht, biegsamer, können die Wärme sehr gut ohne Veränderung ertragen ꝛc.

Hierher gehört auch das zur Darstellung von photographischen Bildern eine Zeit lang sehr viel angewendete **künstliche Elfenbein**.

Man nimmt Gelatine oder Leimfolien im gewöhnlichen Zustande und taucht sie in ein Bad von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde, wobei die Thonerde durch den Leim aus ihrer Lösung niedergeschlagen wird. Man läßt die Folien hinlängliche Zeit im Bade liegen, damit sie die nöthige Dicke und Härte erlangen und von der Thonerde ganz durchdrungen werden. Dann werden die Folien getrocknet und ganz wie natürliches Elfenbein polirt. Das durch Vermischen von Leim mit Thonerde erhaltene künstliche Elfenbein ist

dem nach dem beschriebenen Verfahren erzielten an Güte nicht gleich.

Die Eigenschaft der Gallerte, beim Behandeln mit Weingeist unter Wasserverlust sich zusammenzuziehen, benutzt Gonnor zur Anfertigung und Uebertragung von Bildern. Werden auf eine wasserhaltige Gallerttafel Figuren oder dergleichen eingeritzt, die Gallerte dann in Weingeist gelegt, so verliert sie an Wassergehalt und während sie sich zusammenzieht, ziehen sich auch die Umrisse der eingeritzten Figuren sehr regelmäßig zusammen, so daß, wenn die Figuren auf einen Stein übertragen werden, von diesem Abdrücke der verkleinerten Figuren erhalten werden können. Wird umgekehrt eine wenig Wasser enthaltende, mit Bildern versehene Gallerttafel in Wasser eingetaucht, so vergrößern sich unter Wasseraufnahme die Gallertplatte und zugleich die auf derselben eingegrabenen Gegenstände mit der größten Regelmäßigkeit.

Surrogat für thierische Gallerte. Chinesische Gelatine. Unter diesem Namen kommt eine sehr leichte weiße Substanz in zusammengefalteter Röhrenform von Fußlänge in den Handel, welche wie trockne starke Federspulen aussieht. Die Eigenschaften, welche dieser Stoff besitzt, versprechen, ihn zu einem bedeutenden Handelsartikel zu machen. Nach Mittheilungen von Lipowitz besitzt sie folgende Eigenschaften (Dingler's Journ. 156, 317):

In kaltem Wasser erweicht diese Gelatine unter Aufquellen ohne wahrnehmbare Lösung und stellt dann eine nicht klebende röhrenförmige Masse dar, welche unter dem Mikroskope keinerlei Structur zeigt. Bis zum Sieden erhitzt löst sie sich in 95 bis 99 Proc. Wasser viel leichter als Hausenblase, schwerer jedoch als wirkliche Gelatine auf. Sind nur 1 bis 2 Proc. dieser chinesischen Gelatine in Lösung, so läßt sie sich leicht durch Papier filtriren oder durch Leinwand gießen und stellt erkaltet eine sehr feste, geruch- und geschmacklose Gallerte dar, klar und durchscheinend wie Eis. Eine aus $\frac{1}{2}$ Proc. chinesischer Gelatine bereitete Gallerte ist fester als eine aus 4 Proc. weißer französischer Gelatine bereitete, hält sich längere Zeit consistent und erträgt eine Wärme von 30 bis 50° C., ehe sie anfängt sich zu verflüssigen.

Bei der chemischen Prüfung blieb eine Auflösung der Gelatine Gallussäure, Jod und Bleizuckerlösung gegenüber indifferent, wurde hingegen durch Alkohol und Bleiessig gefällt. Auf Platinblech verbrannt, ergab sich kein Geruch stickstoffhaltiger Producte, ebenso wenig mit Natronkalk verbrannt eine Spur von Ammoniak. Gegen polarisirtes Licht verhält sich die Lösung indifferent. Die chinesische Gelatine ist somit nicht mit der des Handels zu vergleichen und ist vegetabilischen Ursprungs (s. weiter unten), während letztere animalischen Ursprungs ist und reichliche Mengen Stickstoff enthält. Sie zeigt die größte Aehnlichkeit mit der Moosstärke, dem Lichenin, nur daß ihre Lösung durch Jod nicht blau gefärbt wird.

Die Eigenschaften dieses Stoffes sind geeignet, ihn in Küche, Krankenstube und in die Gewerbe einzuführen. In dem Haushalte dürfte die chinesische Gallerte die bisher zu Gelées und Conserven aller Art verwendete französische Knochengelatine verdrängen, von welcher letzteren oft mehr als 4 Proc. angewendet werden, um eine in der Stubenwärme fest bleibende Gallerte zu bilden, während von der chinesischen Gelatine $\frac{1}{2}$ Proc. vollkommen zur Bildung einer festen weißen Gallerte ausreicht. Außerdem ertheilt die chinesische Gelatine den Speisen keinerlei Leimgeschmack, welcher bei der Knochengelatine niemals fehlt. Ferner gehen die aus leimgebenden Stoffen, wie Kälberfüßen, Hirschhorn, Hausenblase, Knochen bereiteten Gelatinen mit der Zeit in eine unangenehme übelriechende Fäulniß über, während die aus chinesischer Gelatine bereiteten Gelées ihr Verderben durch Verflüssigung und Säuerung andeuten, ohne ekelhaft zu riechen und zu schmecken und ohne ganz ungenießbar zu werden.

Die große Festigkeit der chinesischen Gallerte bei geringem Substanzgehalt und der Umstand, daß sie erkaltet von jedem Körper mit der größten Leichtigkeit abzunehmen ist, da sie gar keine Klebrigkeit besitzt, macht sie geeignet, von feinen und zarten Modellen die besten Formabdrücke zu liefern. Eine Gallerte von nur $1\frac{1}{2}$ Proc. Substanz liefert die zartesten Blattformen, Medaillen rc. und die subtilsten Formen, in welchen mehrere Male hinter einander Gipsabdrücke gemacht werden können, ohne daß sich die Form verändert. Da die Gallerte biegsam und elastisch wie Kautschuk ist, so thut man wohl, nach dem Abnehmen vom Modell die Rückseite, nachdem man in derselben einige Löcher angebracht, mit Gipsbrei zu überziehen, um sie in der natürlichen Lage zu erhalten.

Nach Roßmann ist die chinesische Gelatine höchst wahrscheinlich identisch mit dem japanischen Agar-Agar, einem Präparat von einer das indische und wahrscheinlich auch das chinesische Meer bewohnenden Pflanze, Gelidium Amansii (Fucus Amansii). In ähnlicher Weise werden noch zwei andere Pflanzen des indo-chinesischen Meeres, Gelidium cartilagineum und Gloconeltis tenax verwendet.

Das Agar-Agar enthält nach Analysen von Klötz, Nortier und van der Burg: Zellstoff, Stärke, Gummi, Dextrin, Pflanzenschleim, Pflanzenwachs, Harz, eigenes (in Salzsäure nicht lösliches) Chlorophyll, Eiweiß, eine eigenthümliche Säure; von Mineralstoffen: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Chlor, Jod, Kali, Natron, Kalk und Magnesia nebst etwas Eisen.

Fischleim. Mit Fischleim gleichbedeutend ist die zu seiner Gewinnung dienende Hausenblase, Ichthyocolla, die innere fleischige und gefäßreiche Haut der Schwimmblasen verschiedener Fische; ursprünglich wurde nur die Schwimmblase des Hausens (Acipenser Huso *L.*) mit diesem Namen bezeichnet und in den Handel gebracht; allein bei dem großen Verbrauch der Hausenblase werden jetzt auch Schwimmblasen anderer Fische wie Hausenblase zubereitet, namentlich die der übrigen Acipenser-Arten und einiger zu den Gattungen Polynemus, Silurus, Gadus, Pimeladus, Otholythus u. a. gehörenden Fischarten.

Die Zubereitung der Schwimmblasen dieser Fische besteht darin, daß man die ausgenommenen Schwimm-

blasen der Länge nach aufschneidet, sie in frischem Zustande in heißes Wasser bringt, sorgfältig von der äußeren Muskelhaut befreit, von Blut abgewaschen auf Bretter aufgespannt aufnagelt, und sie nun der Sonne zum Trocknen aussetzt; das innere, zarte, silberglänzende Häutchen der Schwimmblase muß dabei nach außen gekehrt sein. Zur Gewinnung einer schönen Hausenblase wird das Trocknen an der Sonne für so nothwendig gehalten, daß man die Schwimmblasen von im Winter gefangenen Fischen unter Schnee bis zu einer günstigen Zeit im Frühjahre aufbewahrt, um sie erst dann in der angeführten Weise zu behandeln. Nach dem Trocknen entfernt man das außen silberglänzende Häutchen durch Klopfen und Reiben, befeuchtet die innere Haut und giebt ihr die verschiedenen Formen, in welchen sie in den Handel kommt.

Abgesehen von der Form, bildet eine gute Hausenblase dünne, weiße oder blaßgelbliche, durchscheinende, hornartige, zähe, geruch- und geschmacklose Häutchen von zelligem Gefüge, welche sich in kaltem Wasser nicht lösen, sondern nur aufquellen, dagegen sich in kochendem Wasser und verdünntem Weingeiste zu einer Flüssigkeit lösen, die beim Erkalten zu klarer, fast farbloser Gallerte erstarrt; die häutigen Theile der Schwimmblase erleiden demnach durch kochendes Wasser eine gleiche Umwandelung, wie andere leimgebende thierische Gewebe. Von guter Hausenblase werden nur wenige weiße fadige Flocken dabei zurückbleiben; die Lösung giebt nach dem Eintrocknen in der bei Gallerte angegebenen Weise einen nur wenig gefärbten Leim, der aus geringeren Sorten Hausenblase im Großen fabricirt, in Gestalt dünner, länglich quadratischer Platten als Gelatine mannigfache Anwendung findet.

Die Verschiedenheit der Hausenblase wird theils durch die Fischart bedingt, von welcher die Schwimmblase verwendet wurde, theils hängt sie von der Sorgfalt ihrer Zubereitung, von dem Nichtentfernen der Muskelhaut oder von ihrer äußeren Form ab. In Hinsicht der Form lassen sich unter den Hausenblasensorten des Handels folgende unterscheiden:

1) Ringelhausenblase (Klammerhausenblase) besteht aus 4 bis 6 Zoll langen Häutchen, die über einander gelegt zu 3 bis 6 Zoll langen Stangen aufgerollt sind, welche leier- oder hufeisenförmig gebogen und getrocknet wurden. Die beiden Enden dieser Stangen sind dünn, glatt und mit einem Loch versehen, was davon herrührt, daß man die zusammengerollten feuchten Schwimmblasen zwischen hölzernen Klötzchen mittelst Nägel befestigte und so trocknete.

2) Bücher-Hausenblase. Platte, viereckige, einige Zoll breite, in der Mitte mit einem Loch versehene Stücke, entstanden durch Uebereinander- und Ineinanderschlagen größerer Häute.

3) Blätter-Hausenblase. Unregelmäßig am Rande zerschlitzte und zerrissene blattförmige Stücke.

4) Zungen-Hausenblase. Unregelmäßige 5 bis 9 Zoll lange, in der Mitte 1½ bis 3 Zoll breite, an beiden Enden schmälere, flache Häute.

5) Band-Hausenblase. Unregelmäßig am Rande zerschlitzte, nicht überall gleich breite, aber oft 6 bis 8 Fuß lange Häute.

6) Faden-Hausenblase. Dünne, fadenförmige, verschieden gebogene und einige Zoll lange Häute.

In diesen Formen hat die Hausenblase meistens verschiedene Güte, was im Handel wiederum für jede Sorte zu einer Unterscheidung in Prima-, Secunda-, Tertia-Sorte Veranlassung gegeben hat.

Häufig wird Hausenblase auch unterschieden und bezeichnet nach den Ländern, wo sie producirt, oder nach dem Hafen, von dem sie versandt wird; vorzüglich finden sich folgende im Handel:

1) Russische Hausenblase. Aus Rußland kommt die meiste und beste Hausenblase in den Handel und wird zum größten Theil aus den Schwimmblasen des Hausen oder Beluga (Acipenser Huso *L.*), des Osseters (Acipenser Güldenstädtii *Br.* und *Ratz.*) des Sterlets (Acipenser Ruthenus *L.*) und des Sewrjuga (Acipenser stellatus *Pall.*) bereitet; der Fang dieser Fische wird an den Ufern des schwarzen Meeres, am Dnieper und Don, am caspischen Meere und dessen Flüssen, Wolga, Ural und Jaok, zum Theil auch an sibirischen Flüssen, wie am Irtisch getrieben und ist von der Regierung gesetzlich geordnet. Unter verschiedenen Formen wird die Hausenblase von Rußland ausgeführt; die feinste, beste, weißeste liefert der Osseter; sie besteht aus kleinen, fest zusammengerollten hufeisenförmigen Stücken, die außen glatt, auf der eingebogenen Seite schwach runzlich erscheinen, unter dem Namen patriarchische astrachanische Klammern, auch Patriarchengut meistens über Petersburg aus dem asiatischen Rußland und Georgien ausgeführt wird. Astrachanische Hausenblase kommt übrigens außer in hufeisenförmigen Klammern in großen weißen, durchscheinenden, einigermaßen fettig anzufühlenden Blättern vor, welche in der Regel am Rande beschnitten, der Länge nach mit erhabenen Streifen und welligen Buchten versehen sind und wie die Klammern sehr geschätzt werden. Uralische Hausenblase kommt in großen Ringeln, Blättern und Büchern in den Handel; letztere werden meistens lose und einzeln versandt, zuweilen aber auch wie Stricke zusammengedreht und in dieser Form gern gekauft, zumal die uralische Blätter- und Bücherhausenblase der astrachanischen an Güte nicht nachsteht. Von etwas geringerer Qualität wird eine sibirische Hausenblase in den Handel gebracht; sie ist ziemlich gesucht und besteht aus Blasen oder kleinen Stückchen, welche als schmale Bänder in Form eines Halsbandes häufig importirt werden und bisweilen theilweis von einer schwärzlichen oder graulichen Haut bedeckt und an dem schmäleren Ende mit einem Loch versehen sind.

Eine ganz gute Sorte russischer Hausenblase kommt in Gestalt von Blättern, Klammern und Büchern unter dem Namen Samovy-Hausenblase in den Handel und soll nach Mittheilungen russischer Kaufleute, sowie nach Pereira's Angabe vom gemeinen Wels (Silurus Glanis) gewonnen werden. Samovy-Hausenblase in Klammern ist selten, aber sehr geschätzt; dagegen kommt sie in Blättern in großer Menge aus Rußland und bildet handgroße, pappdeckeldicke, sehr feste, wenig biegsame, weißgelbliche Stücke, die mit langen und kurzen Querrunzeln versehen sind, in Qualität je-

doch der astrachanischen Blätter- und Bücherhausenblase sehr nachsteht.

2) Nordamerikanische Hausenblase; sie kommt von Newyork in dünnen, bandförmigen Häuten, die oft mehrere Fuß lang, aber nur $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Zoll breit sind, löst sich nicht so gut wie russische Hausenblase in Wasser und giebt dabei eine oft ziemlich dunkel gefärbte Gallerte. Nach Smith's Berichten soll sie aus der Schwimmblase des gemeinen Seehechts (Gadus merlucius) in der Weise bereitet werden, daß sie zuerst eine kurze Zeit in Wasser erweicht, dann aufgeschnitten und zwischen zwei eisernen Walzen so lange gepreßt wird, bis sie die Bandform angenommen hat; dann wird sie sorgfältig getrocknet und so versandt. Es wird auch wohl die Schwimmblase des Kabeljau's (Gadus Morrhua *L.*) in gleicher Weise zubereitet, sie steht in Qualität jedoch der vorigen weit nach.

3) Ostindische Hausenblase scheint schon lange von Calcutta nach China exportirt und erst in neuerer Zeit auf den europäischen Markt gebracht worden zu sein. Sie wird aus der Schwimmblase des Fingerfisches (Polynemus plebejus) bereitet und bildet theils Blätter, theils Beutel, welche die nicht aufgeschnittene Schwimmblase zu sein scheinen, und besitzt, wahrscheinlich wegen nicht sorgfältiger Zubereitung, einen unangenehmen Fischgeruch, welcher ihre Verwendung zu vielen Zwecken unmöglich macht und natürlich ihren Handelswerth sehr erniedrigt. Die länglich-ovalen Beutel der ostindischen Hausenblase sind ungefähr 9 Zoll lang, $3\frac{1}{2}$ breit, wiegen etwa bis 7 Unzen und besitzen außer ihrem widrigen Fischgeruch eine dunkelgelbe Farbe. Ostindische Blätterhausenblase, die geöffnete und getrocknete Schwimmblase, bildet 8 bis 9 Zoll lange, 6 bis 7 Zoll breite und ungefähr $\frac{3}{10}$ Zoll dicke gelblich gefärbte Blätter, welche zuweilen zwischen Walzen bis zur Dicke von $\frac{1}{10}$ Zoll ausgewalzt und dann als lange, schmale Bänder in den Handel gebracht werden, deren Oberfläche stellenweis mit Kalk beschmutzt ist. Die als ausgesuchte Hausenblase von Ostindien auf den Markt gebrachten schmalen dünnen Blätter sind etwa 2 bis 3 Zoll lang und laufen an ihren Enden conisch zu.

Neuerdings wird von Manilla eine Hausenblase importirt, welche weiß und rein ist und der russischen Samovy-Hausenblase in Qualität nicht nachsteht; sie wird von noch unbekannten Fischen in Manilla und auf den Küsten der philippinischen Inseln, vorzüglich auf Luzon gewonnen.

4) Hudson's-Bay-Hausenblase. Sie kommt theils in langen, schmalen, zungenförmigen Häuten, theils in Beuteln vor, welche bis 12 Zoll lang sind, etwa $3\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser halten und ungefähr $1\frac{1}{2}$ Unzen wiegen; sie ist lichtgelb, fast durchsichtig, geruch- und geschmacklos und löst sich, bis auf die sich leicht entfernen lassende innere Haut, fast vollständig zu einer schwach gefärbten Gallerte auf. Die Fischgattung, welche sie liefert, ist noch unbekannt.

5) Brasilianische Hausenblase. Sie wird von Para und Maranham importirt und nach Guibort auch wohl Cayenne-Hausenblase genannt. Man ist lange in Zweifel gewesen, welche Fische diese Hausenblase lieferten, und vermuthete nur, daß sie den Gattungen Pimeladus und Silurus angehörten; es scheint jetzt aber festgestellt, daß sie aus der Schwimmblase des Silurus Parkerii bereitet wird. Dieser Fisch findet sich häufig in den schlammigen Gewässern der Flüsse der Provinz Grao Para, wo sich das Wasser derselben mit dem Meere vermischt, und wird in einer beträchtlichen Entfernung von der Küste gefangen; er dient als Nahrungsmittel und wird seiner gelben Bauchfarbe wegen Geelbrick, Gilbricker oder Gelbbauch genannt. Jedenfalls, wenn nicht allein, liefert dieser Fisch die bekannten Arten der brasilianischen Hausenblase, von denen Martius vier Formen beschreibt: Pfeifen-, Kuchen-, Klumpen-, Honigscheibenformen. Alle diese Sorten sind mehr oder weniger fast knorpelartig, schwach durchscheinend, an den dickeren Stellen gelblich. Die Pfeifen sind ganze, zum Theil noch ausgespannte, oft mit Luft gefüllte, zuweilen aber der Länge nach aufgeschnittene Blasen; sie sind 10 bis 12 Zoll lang, 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll breit, wiegen ungefähr 5 Unzen, haben am oberen, breiteren Theil auf jeder Seite eine schlauchartige Verlängerung, laufen dagegen am unteren Theil in eine Spitze aus. Der Kuchen ist auf der unteren schmäleren Seite durchbohrt, wahrscheinlich um durch das Loch eine Schnur zum Aufhängen beim Trocknen ziehen zu können, 5 Zoll breit und $3\frac{1}{2}$ Zoll lang. Die Klumpen bestehen aus zwei seitlich an einander gelegten Blasen, sind ungefähr 8 Zoll lang, 5 Zoll an der breitesten Stelle breit und wiegen etwa $6\frac{1}{2}$ Unzen. Die Honigscheibenform scheint durch Spalten der Klumpen im feuchten Zustande und Auswalzen der erhaltenen Scheiben gewonnen zu werden; die 7 bis 9 Zoll langen und breiten Scheiben sind mit vielen Erhabenheiten versehen.

Die anatomische Bedeutung der Theile des Fisches, welcher die brasilianische Hausenblase liefert, ist noch unbekannt; während die Pfeifen und Klumpen wahrscheinlich die Schwimmblasen dieser Fische sind, soll die Honigscheibenform aus dem fleischigen Theil nahe den Rippen genommen werden und nach Vickers ein Theil der brasilianischen Hausenblase die Pia mater des Fisches sein. Brasilianische Hausenblase wird wegen ihrer dunklen Farbe für den gewöhnlichen Gebrauch nicht viel gekauft, ihres niedrigen Preises wegen aber in England viel zum Klären des Bieres angewendet, auch wohl im zerschnittenen Zustande der russischen Hausenblase beigemischt und so als solche verkauft; beim Kochen mit Wasser hinterläßt sie eine große Menge unlöslicher Substanz und steht daher auch in dieser Hinsicht der russischen Hausenblase an Güte sehr nach.

6) Deutsche Hausenblase kann die getrocknete Schleimhaut der Schwimmblase vom Stör (Acipenser Sturio) genannt werden, wie sie nach Uler zu Hamburg gewonnen wird; beim Kochen mit Wasser hinterläßt sie 16 Proc. unlösliche Stoffe.

Insofern unter Hausenblase der allein sich auflösende innere Theil von der Schwimmblase der angeführten Fische verstanden wird, lassen sich von der äußeren Muskelhaut nicht befreite ganze Schwimmblasen oder aus anderen Theilen der Fische gewonnene Producte nur als Substitute der Hausenblase ansehen. Wenn es

hiernach fraglich erscheint, ob brasilianische Hausenblase ihren Namen verdient, so ist bestimmt ein in neuerer Zeit als

Para-Hausenblase in England importirtes Product als ein Substitut von Hausenblase anzusehen, da es von Stutchbury und Redwood als der getrocknete Eierstock des schon vorhin erwähnten Gilbrickers (Silurus Parkerii) erkannt worden ist. Diese Hausenblase besteht aus traubenähnlichen Büscheln von eirunden oder rundlichen Massen, welche an Stielen an einer Centralachse hängen, die aus zusammengerollten Membranen besteht, an deren einer Seite die eirundlichen Körper befestigt sind. In Wasser erweicht riecht sie nach Fischen und die eirunden Massen zeigen sich als Eier, die auf der Oberfläche sehr gefäßreich und inwendig mit einer animalischen Substanz von gelblicher Farbe gefüllt sind. Sie giebt eine gefärbte Gallerte beim Kochen mit Wasser und hinterläßt dabei einen großen, nicht löslichen Rückstand.

Als Surrogate der Hausenblase werden von Schottland häufig die getrockneten Schwimmblasen des Kabeljau's (Gadus Morhua) versandt oder sie werden frisch gesalzen und vor dem Gebrauch gut gewaschen. In dünnen, weißen, regelmäßigen, biegsamen Blättern von 8 bis 10 Zoll Länge und 2 bis 3 Zoll Breite kommen auch wohl zubereitete Schaf-, Ziegen- und andere Därme als künstliche Hausenblase im Handel vor, welche salzig schmecken, in Wasser unter Veränderung ihrer ursprünglichen Form aufquellen und beim Kochen mit Wasser nur zum Theil sich zu einer Gallerte lösen.

Geringe Hausenblasensorten werden oft mit schwefliger Säure gebleicht, um ihnen ein besseres Aussehen zu geben und sie so verkäuflicher zu machen. Nach Nelson werden schlechte Sorten der Hausenblase in kleine Stücke zerschnitten 1 bis 8 Tage lang in einer Lauge von 30 Th. Wasser und 2 Th. Potasche eingeweicht, dann in einem anderen Gefäße mit kaltem Wasser ausgewaschen, in einem verschlossenen Gefäße durch hineingeleitete schweflige Säure gebleicht, abermals ausgewaschen und im kühlen Luftstrome getrocknet.

Die Prüfung der Hausenblase läßt sich in mannigfacher Weise ausführen; ihre Güte wird sich aus ihrer weißen Farbe, aus dem schwachen oder ganz fehlenden Geruch, aus der fast vollständigen Löslichkeit in kochendem Wasser, sowie aus der Consistenz, Durchsichtigkeit und dem Geschmack der damit bereiteten Gallerte ergeben, und besonders sind die letzteren Eigenschaften der Gallerte maßgebend für die Werthbestimmung der Hausenblase, welche in der Medicin, als Zusatz zu Speisen, zum Klären von Getränken verbraucht wird. Die Auflösung der echten Hausenblase wird durch Chlorbariumlösung nicht weiß getrübt, die Auflösung künstlicher Hausenblase wird dagegen durch Chlorbariumlösung beträchtlich weiß niedergeschlagen; aber diese Reaction ist doch nicht von der Art, daß die Verfälschung darin sicher erkannt werden könnte. Eine nur aus der inneren Haut der Schwimmblasen bestehende Hausenblase hinterläßt beim Lösen in kochendem Wasser wenige fadige Flocken. Das Verfahren, die erweichten Hausenblasensorten für verschiedene Zwecke in dünne Platten auszuwalzen, bietet oft Gelegenheit zu einer Verfälschung derselben, indem geringere Sorten oder selbst Leimtafeln während des Walzens zwischen die Blätter gelegt werden. Eine Verfälschung der Hausenblase mit Leimtafeln läßt sich theils durch die unter einem Mikroskop sichtbar verschiedenen Schichten erkennen, theils aber aus der Bestimmung der nach dem Verbrennen zurückbleibenden Asche, da nach Redwood der Leim 1,8 bis 3 Proc. einer weißen Asche liefert, während echte Hausenblase nur $1/2$ Proc. unverbrennliche, röthlich gefärbte Theile hinterläßt; im Wasser gekocht, riecht und schmeckt eine so verfälschte Hausenblase leimähnlich, röthet Lackmus. Diese letzte von anhängender Säure herrührende Reaction kann darauf hindeuten, daß entweder die Hausenblase mit schwefliger Säure gebleicht wurde, oder daß sie mit einem Leim verfälscht worden war, der mittelst Salzsäure aus Knochen bereitet und nicht gut gewaschen wurde. Wird Hausenblase mit einer kalten Lösung von Aetzkali übergossen, so wird sie bald durchsichtig, löst sich nach einigen Stunden bei öfterem Umrühren und bildet eine farblose, klare Lösung, in welcher sich erst nach längerer Zeit ein sehr geringer, weißer, flockiger Niederschlag erzeugt; Knochengallerte oder Leim wird bei gleicher Behandlung undurchsichtig, löst sich schließlich auf, aber die undurchsichtige Lösung scheidet bald eine nicht unbedeutende Menge jenes weißen Niederschlages aus.

Nach einer von John ausgeführten Analyse soll gute Hausenblase aus 70 Proc. fester Gallerte, etwas phosphorsaurem Kalk, Kali und Natronsalzen und etwa $2 1/2$ Proc. unlöslicher Haut bestehen. Die aus Hausenblase gewonnene Gallerte zeigt in ihrem chemischen Verhalten keinen Unterschied von der Knochengallerte.

Anwendung der Hausenblase. Während der Verbrauch an Hausenblase in Deutschland nicht sehr groß ist, wird in England zur Bereitung von Gelées, sowie zum Klären und Schönen des Bieres (Bd. I. S. 721) eine unglaubliche Menge consumirt; in der Brauerei von Barclay, Perkins und Comp. sollen allein zum Klären des Porters täglich 120 Pfd. verbraucht werden. Um die Hausenblase für diese Zwecke schneller zur Lösung bringen zu können, existiren in London mehrere durch Dampfmaschinen in Bewegung gesetzte Anstalten, in welchen man die verschiedenen im dortigen Handel vorkommenden Hausenblasensorten, zum Klären von Bier vorzüglich die brasilianischen Hausenblasensorten und im Sommer die vom Kabeljau gewonnenen Schwimmblasen, in warmem Wasser einweicht, reinigt und dann zwischen zwei stählernen polirten Walzen, die nach jedem Gang enger gestellt werden können, zu langen dünnen Blättern auswalzt, welche durch Zirkelmesser zu Fasern von beliebiger Dicke zerschnitten werden. Auch beim Klären des Weins, Essigs und der Liqueure findet Hausenblase Verwendung. Sie wird ferner in der Pharmacie vorzüglich zur Bereitung von Klebpflaster, englischem Pflaster benutzt: 2 Loth zerschnittene Hausenblase werden mit kaltem Wasser übergossen, damit sie erweichen, und dann mit der hinreichenden Menge Wasser im Wasserbade erwärmt, so daß 24 Loth einer klaren Lösung entstehen; unterdessen

wird ein 2 Quadratfuß großes Stück von schwarzem, fleischrothem oder weißem Taffet mit Wasser etwas angefeuchtet, in einen Rahmen eingespannt und kurz vor dem Trockenwerden mit der kalt und dicklich gewordenen Lösung einmal mit einem Pinsel überstrichen; nach dem Trocknen dieses ersten Anstriches überzieht man den Taffet mit der nun warm und dünnflüssig gemachten Lösung und wiederholt dies so lange, bis die Hälfte der Lösung aufgetragen ist; die andere Hälfte vermischt man mit 8 Loth Alkohol, trägt sie dann nach und nach in gleicher Weise auf den Taffet und bestreicht dessen Rückseite schließlich mit einer klaren, weingeistigen Lösung von Benzoeharz. Nach dem Trocknen des Taffets an einem mäßig warmen Orte wird er vom Rahmen abgenommen und in beliebig große Stücke zerschnitten. Ein ähnliches Klebpflaster auf geöltem Taffet ist Liston's Heftpflaster. Hausenblase dient ferner zur Verfertigung verschiedener Kitte, insbesondere des sogenannten Diamantkittes, der sich zum Kitten von Porzellan und Glas eignet. Zerschnittene Hausenblase wird mit kaltem Wasser in einer Glasflasche übergossen stehen gelassen, bis sie vollständig erweicht ist; hierauf wird das Wasser abgegossen, durch eine Quantität Weingeist ersetzt und nachdem die Flasche mittelst eines Korkes lose verschlossen worden ist, diese in kaltes Wasser gestellt, welches allmälig bis zum Sieden erhitzt wird. Nach 1/2 Stunde, während der verdampfende Weingeist öfter ersetzt werden muß, hat sich die Hausenblase gelöst und die Lösung erstarret beim Erkalten zu einer durchscheinenden, milchweißen, consistenten Gallerte. Um das Verderben dieses Kittes zu verhüten, werden einige Tropfen eines ätherischen Oeles dem Kitte zugesetzt, und um seine Bindekraft noch zu erhöhen, wird in dem zur Lösung dienenden Weingeist vorher etwas Gummi-Harz, am besten Mastix, aufgelöst. Der Kitt wird beim Gebrauch durch gelindes Erwärmen flüssig gemacht und auf die Vereinigungsstelle der zu verbindenden Stücke aufgetragen, nachdem diese selbst vorher heiß gemacht sind; die Stücke werden schließlich fest zusammengepreßt oder gebunden und in gelinder Wärme der Kitt getrocknet. Durch Auflösen von recht gut geklopfter Hausenblase in Wasser erhält man einen sehr fest bindenden Leim, man läßt am besten über Nacht in Wasser quellen und erwärmt dann im Wasserbade 1/2 bis 1 Stunde. Soll möglichst viel Hausenblase zur Herstellung eines sehr dicken Leimes gelöst werden, so kocht man vortheilhaft die aufgequollene Hausenblase mit 6-grädigem Branntwein, der mehr davon löst als Wasser allein.

Die Benutzung der Hausenblase zu dem sogenannten Glaspapier, welches zum Durchzeichnen beim Uebertragen von Zeichnungen benutzt wird, auch zum Abdrucke von Kupferstichen oder Holzschnitten tauglich ist, geschieht in folgender Weise: Zerschnittene Hausenblase übergießt man in einem Glasschälchen mit so vielem Regenwasser, daß sie damit bedeckt ist, und bringt, wenn die Hausenblase hinreichend aufgequollen ist, das Schälchen ins Wasserbad, damit sich die Hausenblase unter zeitweisem Umrühren völlig zu einer dickflüssigen Masse auflöst. Unterdessen sind zwei Glasplatten aus polirtem Spiegelglase von beliebiger Größe vorbereitet, indem man sie erwärmte und auf einer Seite mit einer ganz dünnen Schicht Olivenöl überzog. Die Hausenblasenlösung wird dann noch heiß in hinreichender Menge auf die geölte Fläche der einen horizontal liegenden Glastafel gegossen, die andere aber in derselben Lage und Richtung darauf gelegt und beide so weit an einander gepreßt, daß der Leim zwischen denselben zu einer gehörig dünnen Lage ausgebreitet ist. Nach dem Erkalten der Gallerte wird die obere Platte abgehoben und nach dem Trocknen das Glaspapier auch von der unteren abgezogen; man überreibt es dann noch mit einem mit Oel benetzten Wollentuche, wodurch es vor dem Feuchtwerden geschützt wird. Diese Leimfolien eignen sich auch, um von Münzen scharfe Abdrücke zu nehmen, wenn man sie auf der einen Seite stark mit Wasser benetzt, dann mit dieser Seite auf die Münze legt, mehrere Lagen Fließpapier darüber breitet und in einer Siegelpresse oder einem Schraubstock zusammenpreßt. Von diesen Leimfolien werden auch die sogenannten Hornbilder, meistens heilige und religiöse Gegenstände darstellend, verfertigt, indem man ganz rein polirte, mit Oel benetzte und dann abgewischte, gravirte Kupferplatten statt der Glasplatten anwendet.

Hausenblase dient ferner in Verbindung mit Gummi zum Steifen und Glänzen seidener Zeuge, zur Verfertigung künstlicher Glasperlen als Bindemittel, um die sogenannte Perleneffenz in der inneren Höhlung der Perlen zu befestigen, zum Einsetzen von Edelsteinen und Perlen in ihre Fassungen, zur Anfertigung durchsichtiger Oblaten mit und ohne Cameenabdrücke, zur Bereitung von Glanzgaze, womit man Bilder, Spiegel und andere Gegenstände vor Staub schützen kann, auch zur Verfertigung gitterförmiger Tafeln, die an Laternen statt des Horns gebraucht werden.

Die Anwendung der Hausenblase wird mit der Zeit immer beschränkter, da sie in fast allen Fällen durch die in neuester Zeit in vollkommener Farb- und Geruchlosigkeit hergestellte Knochengallerte, deren Preis bedeutend niedriger ist, ersetzt werden kann. Nur in den Bierbrauereien kann selbst die schönste klarste Gallerte die Hausenblase nicht ersetzen.

Surrogat für Hausenblase. Ein Surrogat für Hausenblase ist von Rohart unter dem Namen Ichthyocolle française in den Handel gebracht. Das Material zur Darstellung desselben ist das Blutfibrin. Dieses wird in fließendem Wasser gewaschen und tüchtig durchgeknetet, um alle Blutbestandtheile zu entfernen, und nach dem Abtropfen 8 Tage mit verdünnter Schwefelsäure von 8 bis 10° B. bei 15° C. digerirt, die Säure nach dieser Zeit durch fließendes Wasser ausgewaschen. Das von Schwefelsäure befreite Fibrin muß nun durchscheinend und gelatinös werden, wenn man es mit schwacher Natronlauge von 3 bis 4° B. bei 15° C. digerirt, es schwillt auf und nimmt an Volum stündlich zu. Nach 24 Stunden wird das Fibrin aus der Natronlauge genommen und das nicht gebundene Natron durch Waschen entfernt, hierauf die Masse in einem Wasserbade auf 100° C. erwärmt. Das Fibrin löst sich in dem eingeschlossenen Wasser und wird so dünnflüssig, daß es filtrirt werden kann. Durch Verdampfen entfernt man 75 bis 80 Proc. des Wassers und kann

das so zubereitete Fibrin wie Hausenblase zum Klären verwenden. In Berührung mit kaltem Wasser schwillt die Ichthyocolle schneller als Hausenblase auf, 15 bis 20 Proc. im Wasser vertheilt bilden eine dickflüssige Substanz, die in der Wärme zu einer vollkommen klaren Füssigkeit schmilzt. Zur Klärung von Bier setzt man der Ichthyocolle 2 bis 10 Proc. reine Gerbsäure zu, die ihr Lösungsvermögen nicht beeinträchtigt. Der Preis der Ichthyocolle ist 20 Frcs. pr. Kilo, während der der Hausenblase 40 ist.

Gewinnung anderer Leimarten aus Fischen. Zur Darstellung von Fischleim giebt Jennings folgendes Verfahren an: Man übergießt die Fische mit verdünnter Schwefelsäure und läßt sie darin so lange liegen, bis die Haut sich ablösen läßt. Dann wird das saure Wasser abgegossen und durch starke Kalkmilch ersetzt, um sowohl die hängen gebliebene Schwefelsäure zu neutralisiren, als auch das Fett zu verseifen. Das Kalkwasser wird zur möglichst vollständigen Entfernung des Fettes mehrere Male abgelassen und erneuert, die Masse gut ausgewaschen, im Holländer fein zertheilt und in der Kälte mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Kochsalz und Alaun in Berührung gebracht. Nach einigen Tagen zapft man die Flüssigkeit ab und ersetzt sie durch eine Mischung von Alaunlösung, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure und läßt die Fischmasse einige Tage darin weichen. Fische, deren Oberhaut dunkel ist, werden mit einer Mischung von Salzsäure und Schwefelsäure behandelt, die Haut nach dem Waschen entfernt und die von den Knochen abgelöste Faser mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid und Alaun digerirt, bis sich die Fasern von einander trennen. Etwa noch anhängende Fetttheile werden durch warme Kalkmilch entfernt, der Kalk mit Salzsäure neutralisirt, letztere mit Wasser entfernt und die Masse mit Wasser gekocht, so daß sich Leim bildet. Die erhaltene Leimlösung wird mit schwefliger Säure und Alaun geklärt, nach dem Absetzen aller Unreinigkeiten mit etwas doppelt kohlensaurem Natron versetzt, so daß alle Säure neutralisirt wird. Die fertige Lösung wird nun so weit concentrirt, daß sie beim Erkalten gelatinirt und in Scheiben zerschnitten werden kann, die wie gewöhnlich auf Bindfaden getrocknet werden.

Auf ähnliche Weise verfährt man mit Fischschuppen, namentlich Karpfenschuppen, indem man zuerst mit Salzsäure ihre Knochenerde auszieht, die extrahirten Materialien mit Wasser gut auswäscht, mit weichem Wasser so lange kocht, bis sie sich leicht umrühren lassen, und dann die Lösung vom hornähnlichen Bodensatz abgießt; die Flüssigkeit wird mit Alaun geklärt, dann eingekocht und nach dem Absetzen aller Unreinigkeiten in Formen gegossen und wie gewöhnlicher Leim behandelt.

Leim, Tischlerleim. Leim ist ausgetrocknete, unreine, thierische Gallerte und besitzt in höherem oder geringerem Grade alle Eigenschaften der schon beschriebenen Gallerte. Im Handel erscheint der Leim in gelblich bis dunkelbraun gefärbten, länglich viereckigen Tafeln, die in kaltem Wasser aufquellen, mit heißem aber eine zähflüssige Lösung geben, welche in dünner Lage zwischen zwei an einander zu fügende Flächen gebracht, diese nach dem Austrocknen fest verbindet; wegen dieser besonders zu Tischlerarbeiten benutzten, ausgezeichneten Klebkraft ist der Leim auch Tischlerleim genannt und seine Bereitung ein häufig ausgeübtes Gewerbe geworden.

Das Material zur Leimgewinnung, das Leimgut, liefert hauptsächlich die thierische Haut; vorzüglich werden die in den Gerbereien beim Ausstreichen der Häute auf der Fleischseite vorkommenden Abfälle, die abfallenden Endstücke, Ohren, Kopf-, Schwanz- und Fußhäute, die in der Sämischgerberei abfallende Narbenhaut, sowie die Abfälle in der Weißgerberei und Pergamentbereitung und endlich solche Häute benutzt, die nicht zum Gerben tauglich sind, wie Hasen- und Kaninchenfelle, oder als Emballage zum Verpacken gewisser Droguen gedient haben; außerdem werden dazu Rindsfüße, Kalbsfüße, Abschnitzel von Handschuhleder und altem nicht gefetteten weißgaaren Leder verwendet. Von diesen Materialien geben die Häute oder die Abschnitzel derselben bis 50 Proc. trocknen Leim, die Hautabfälle der Gerbereien 40 bis 45 Proc. und die übrigen thierischen Stoffe in dem Verhältniß weniger, als sie mehr mit Blut, Fleisch oder dergleichen verunreinigt sind; im Mittel wird aus rohem gemischten Leimgut 25 Proc. trockner Leim erhalten.

Die thierischen Abfälle, welche zu Leim verarbeitet werden sollen, müssen so viel wie möglich von fleischigen und blutigen Theilen, sowie von Fett gereinigt sein, und da sie im feuchten Zustande leicht in Fäulniß übergehen, so müssen sie entweder stets frisch gebraucht werden, oder in einer die Fäulniß verhütenden Flüssigkeit aufbewahrt werden. Fleischige und blutige Abfälle verursachen beim Sieden einen unnöthigen Rückstand, der den Aufwand an Feuerung vermehrt, die Klärung erschwert und dem Leim eine dunkle Farbe giebt; das anhängende Fett verbindet sich beim Kochen mit dem Leim und verringert seine Qualität. Eine Reinigung des Leimgutes von diesen Stoffen wird durch wiederholtes Behandeln mit Kalkmilch bewirkt, was überdies noch den Vortheil gewährt, daß die häutigen Theile so weit vorbereitet werden, daß sie sich dann im Sieden leichter und mit geringerer Hitze zu Leim lösen und daß sie zugleich vor Verderbniß bewahrt werden. Man wirft das Leimgut in Bottiche oder gemauerte Gruben, die man mit Kalkmilch (1 Pfd. Kalk auf 50 Pfd. Wasser) zum Theil angefüllt hat; die Kalkmilch, auch Kalkäscher genannt, muß öfter aufgerührt und in dem ersten Monat alle acht Tage, später monatlich einmal im Winter und zweimal im Sommer erneuert werden. Bei der Behandlung des Leimgutes mit Kalkmilch verbindet sich das demselben anhängende Fett mit dem gelösten Kalk zu einer Kalkseife, die sich durch nachher erfolgendes Waschen entfernen läßt oder beim Kochen des Leims wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser sich ausscheidet; ebenso werden durch Kalkmilch die fleischigen und blutigen Theile des Leimgutes in Wasser auflöslicher gemacht, so daß sie durch Waschen entfernt werden können. Gewöhnlich sind die thierischen Abfälle zur Leimbereitung tauglich, wenn sie etwa zwei Monate in Kalkmilch gelegen haben, und müssen dann herausgenommen werden, damit die Kalklösung nicht auch das Gewebe angreift und dieses zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gallerte umwandelt.

Häufig kann aber der Fall eintreten, besonders in Gerbereien, mit denen sich wegen der vorkommenden Abfälle von Häuten sehr vortheilhaft die Leimsiederei verbinden läßt, daß das Leimgut nach zweimonatlichem Liegen im Kalkäscher nicht verarbeitet werden kann, theils weil die Ansammlung einer größeren Menge von Material erforderlich ist, theils weil die ungünstige Jahreszeit das Trocknen des darzustellenden Leims nicht gestattet. Sehr gut läßt sich in solchem Falle das Leimgut längere Zeit, selbst bis über ein Jahr hinaus unbeschadet seiner Güte mit einem schwachen Kalkwasser übergossen aufbewahren, das etwa auf 100 Th. Wasser nur 1 Th. Kalk enthält und nur selten erneuert zu werden braucht; oder es werden die zum Leimsieden tauglichen Materialien nach einer Behandlung mit Kalkmilch getrocknet und können in diesem Zustande, ohne zu verderben, nach Belieben aufbewahrt und an entfernte Orte versandt werden. Das Leimgut wird zu diesem Zweck 14 Tage bis 3 Wochen lang in dem Kalkäscher eingeweicht, wobei während dieser Zeit die Kalkmilch drei- bis viermal erneuert werden muß; dann werden die Materialien herausgenommen, ohne sie zu waschen mit dem anhängenden Kalk auf Trockenböden ausgebreitet, welche freien Luftdurchzug gestatten, täglich mehrere Male gewendet, bis sie hinreichend trocken sind, um sie in Fässern aufbewahren oder zur Versendung verpacken zu können; sie bilden in diesem Zustande das unter dem Namen **Rohleim** vorkommende Handelsproduct.

Die **Darstellung von Rohleim** aus thierischen Abfällen vor ihrer Verwendung zu Leim, welche an vielen Orten einen besonderen Industriezweig bildet, erleidet je nach dem Ursprunge oder der Reinheit des Leimgutes einige Abänderungen in Bezug auf den Gehalt des anzuwendenden Kalkäschers, sowie auf die Zeit, welche es in demselben liegen muß. Nach **Bellier** in Vire bringt man Abfälle von **Kalbsfellen** in möglichst altes Kalkwasser und läßt sie 30 Tage hindurch unter öfterem Umrühren weichen. Man bringt sie nicht in ätzenden Kalk, weil sie damit schon bei dem Gerber behandelt worden sind, und läßt sie verhältnißmäßig nur kurze Zeit im Kalkwasser liegen, weil sie viel zarter sind, als Abfälle von Ochsenhäuten u. s. w. Man nimmt sie dann heraus, läßt sie drei bis vier Tage in frischem Wasser weichen, welches jeden Tag erneuert wird, wäscht sie und bringt sie auf Trockentennen. Diese Abfälle bilden gut getrocknet einen Rohleim, wovon 100 Pfd. etwa mit 40 Franken bezahlt werden. Abfälle von **Schaffellen** werden nach demselben in ein sehr starkes Kalkwasser gebracht und bleiben darin zwei Monate lang liegen; sind sie weich geworden, so nimmt man sie heraus, wäscht sie und taucht sie hierauf 8 Tage lang in ein frisch bereitetes schwaches Kalkwasser; man nimmt sie dann wieder heraus und läßt sie zur Reinigung vier Tage lang in frischem Wasser liegen, welches man täglich einmal erneuert, und wäscht sie endlich, um den etwa zurückgebliebenen Kalk zu entfernen. Solchen Rohleim fabriciren hauptsächlich Weißgerber, Pergamenter und Sämischgerber, er wird Colle franche oder Brochette genannt und kostet per 100 Pfd. ungefähr 20 Franken. Um aus Abfällen von **starken Häuten** Rohleim zu fertigen, werden sie in einer mit frischem Wasser gefüllten Kufe 24 bis 30 Stunden lang eingeweicht, um sie möglichst von Blut zu befreien, dann nimmt man sie heraus, wäscht sie und übergießt sie in einer anderen Kufe mit einem schwachen Kalkwasser, worin man sie 30 Tage lang liegen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit werden sie in ein um die Hälfte stärkeres Kalkwasser gelegt, worin sie 50 oder 60 Tage lang weichen müssen; hierauf werden sie noch einmal in einer anderen Kufe mit sehr schwachem, frischem Kalkwasser übergossen und bleiben darin etwa 8 bis 10 Tage hindurch liegen. Die nach dieser Zeit herausgenommenen Hautabfälle werden schließlich in eine Kufe mit frischem Wasser gebracht, welches man während dreier oder vier Tage erneuert, um den allenfalls noch vorhandenen Kalk zu entfernen, endlich getrocknet in den Handel gebracht, wo 100 Pfd. dieses Rohleims mit 30 Franken bezahlt werden.

Darstellung von Leimgut aus Lederabfällen. So wie das sämisch gegerbte Leder wegen seines innig mit dem Gewebe verbundenen Fettes mannigfache umständliche Operationen erfordert, ehe es zur Leimgewinnung tauglich ist, so ist auch die Zubereitung des lohgaaren Leders zu einem für die Leimfabrikation verwendbaren Material umständlich und kostspielig. So lange die Gerbsäure mit dem leimgebenden Gewebe im Leder, alten Schuhwerke u. s. w. verbunden ist, eignet sich letzteres nicht zur Bereitung von Leim, weil ihm die Eigenschaft abgeht, sich in Wasser zu lösen; selbst wenn auch nur ein ganz kleiner Theil des Gerbstoffes mit dem leimgebenden Gewebe in Verbindung bleibt, so läßt sich letzteres durch Sieden mit Wasser nicht in Gallerte umwandeln und giebt demnach keinen Leim.

Die erste Operation, welche man mit den Lederschnitzeln vornimmt, ist ein Waschen und eine vollständige Verreibung. **Baur** erreicht dieses durch die in Fig. 1107 und 1108 abgebildete Maschine.

Fig. 1107.

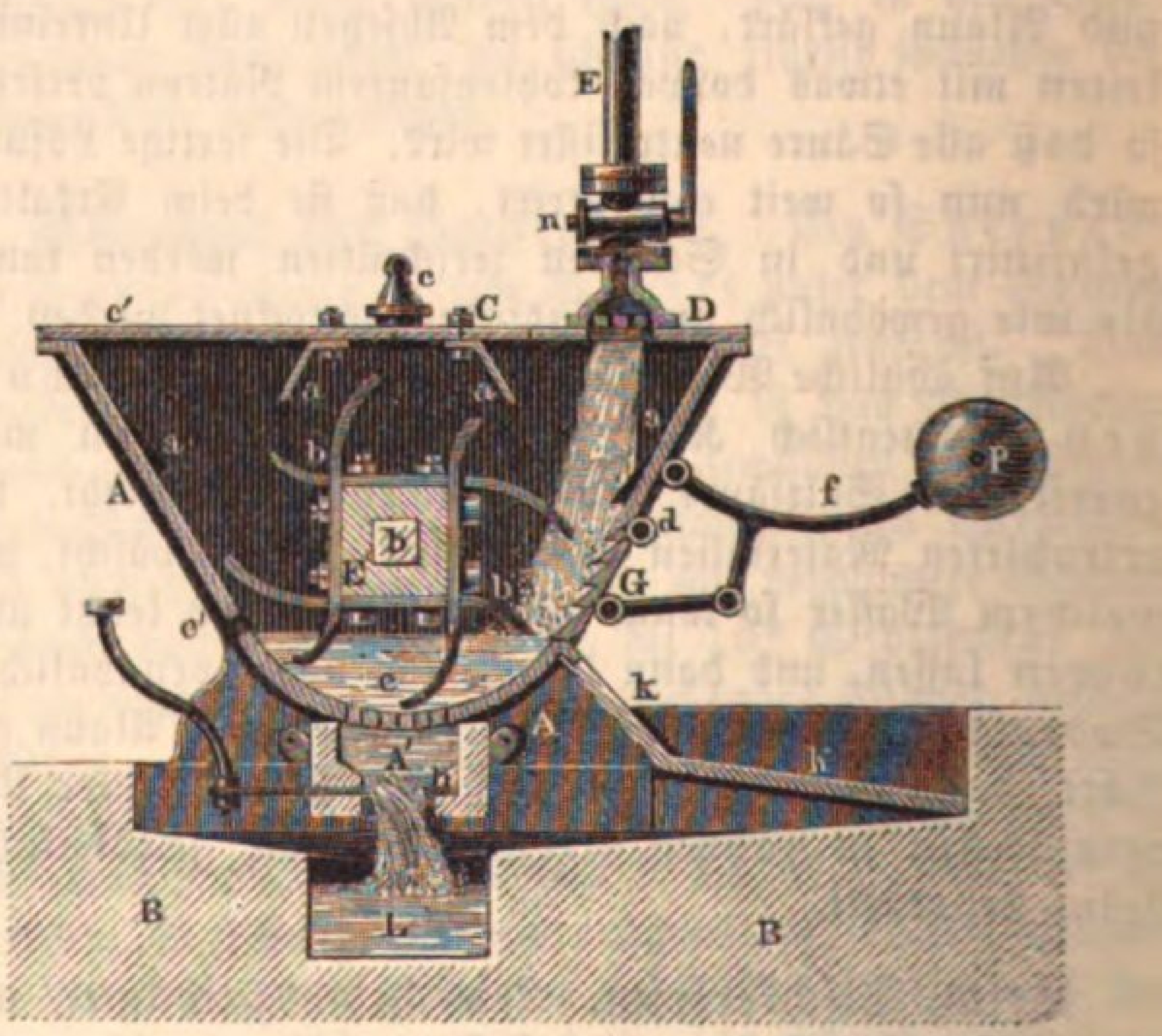
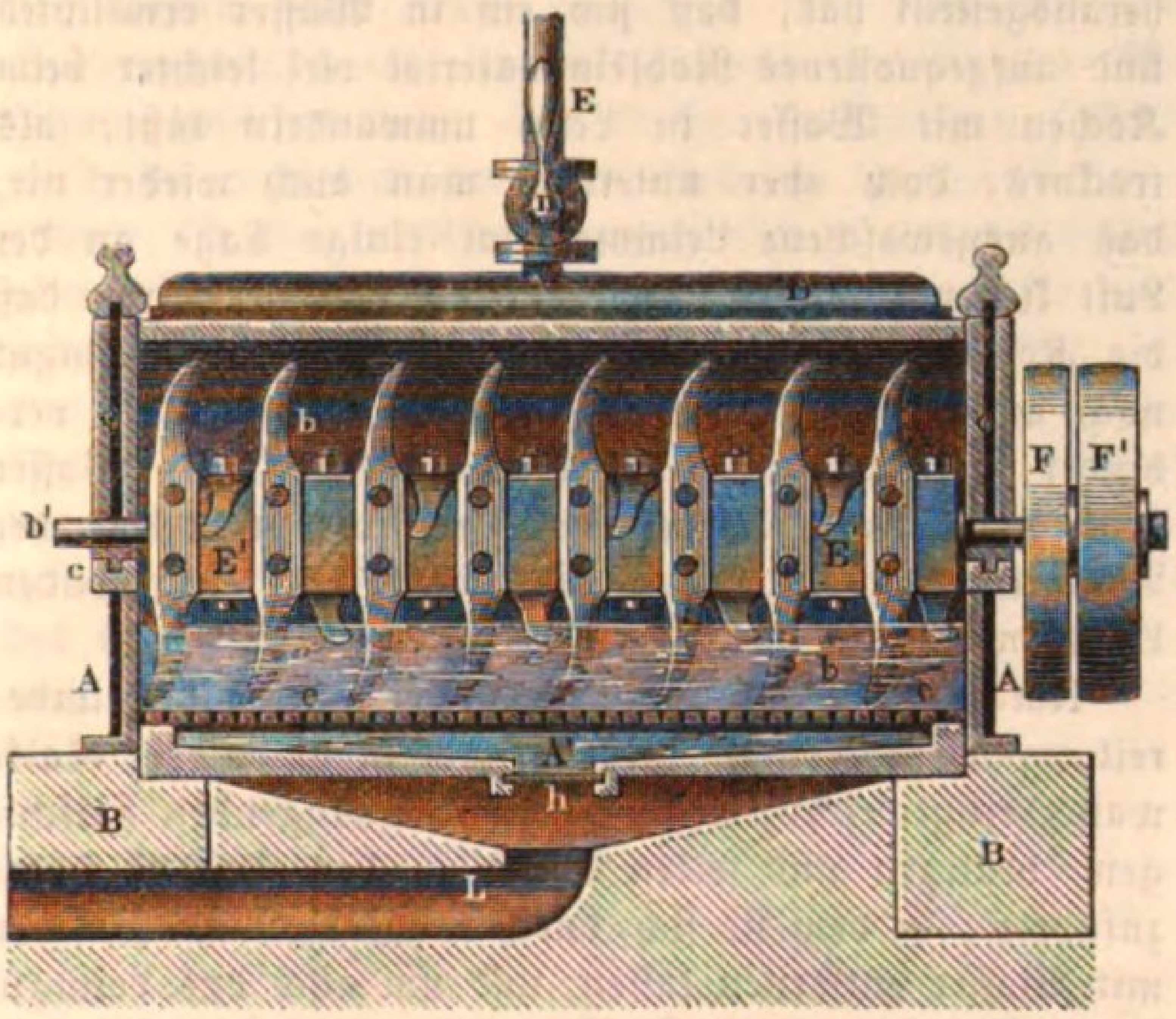


Fig. 1107 ist ein Querschnitt und Fig. 1108 ein Längendurchschnitt dieser Maschine. Sie besteht aus einem gußeisernen Troge A, dessen cylindrischer Boden e mit einer Reihe kleiner Löcher für den Austritt der Flüssigkeit versehen ist. In diesem Troge sind hervor-

stehende Platten angebracht, welche das zu waschende Material zurückwerfen, nachdem es durch das im Troge befindliche Rührwerk gegen sie geschleudert worden ist. Letzteres besteht aus einer vierkantigen hölzernen Welle E' mit schmiedeiserner Achse b', welche sich auf den Zapfenlagern c bewegt; auf dieser Welle sind metallene Schläger b in gekreuzter Stellung angebracht, welche die Lederschnitzeln fortwährend treffen und gegen die Platten a des Troges zurückwerfen. Der Welle kann man eine Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen in der Minute ertheilen.

Fig. 1108.



Der Trog ist mit einem hölzernen Deckel versehen, auf welchem seiner ganzen Länge nach eine Rinne angebracht ist, damit sich das Wasser, welches die mit Hahn n versehene Röhre E zubringt, in derselben und sodann in dem Troge vertheilt. Der Deckel hat bei c' eine Oeffnung zum Einbringen der Lederschnitzeln.

Beiläufig in der halben Höhe des Troges ist eine Thür angebracht, welche sich um die Angel d dreht und mittelst der mit einem Gegengewicht P versehenen Hebel b und b' verschlossen wird.

Aus dem Troge, welcher an seinem Boden bei e mit einer Reihe von Löchern versehen ist, fließt das Waschwasser in ein Bassin A' ab, aus welchem es mittelst der Schieberklappe h in den Abzugscanal L gelangt. Die durch die Thür G herausgezogenen Lederschnitzeln fallen auf eine geneigte Ebene k, von welcher das Wasser, womit sie getränkt sind, in den Behälter L abläuft.

Die Maschine wird auf dem Fundament B fest verankert. Sie kann von der Hand, durch Kurbeln oder durch einen Treibriemen mittelst der festen und losen Scheibe F, F' bewegt werden. Ein an der den Riemscheiben entgegengesetzten Seite anzubringendes Schwungrad kann zur Regulirung des Rühr- und Schlagwerkes dienen.

Johnson in London hat ein Verfahren angegeben, Gerbsäure aus den Lederabfällen auszuziehen und letztere für die Fabrikation des Leims zuzurichten; er verfährt dabei in folgender Weise: Das Leder wird in kleine Stücke zerschnitten, gewaschen, um die fremdartigen Körper sowie einen Theil der färbenden Materien zu entfernen. Alsdann kommt es in einen Kessel oder eine Kufe, in welcher es mit einer kaustischen Sodalösung von 1,025 spec. Gewicht übergossen und damit so lange ausgekocht wird, bis der Gerbstoff möglichst ausgezogen ist, was nach 6 bis 12 Stunden geschehen sein dürfte. Hierauf preßt man das Leder, um so viel als möglich Flüssigkeit auszuscheiden, welcher Zweck am besten durch eine Centrifugalmaschine erreicht werden kann. Die von den Lederschnitzeln getrennte Gerbsäurelösung versetzt man zur Neutralisation der Natronlauge mit einer Säure und kann die Flüssigkeit dann wieder direct zum Gerben benutzen. Bevor diese möglichst von Gerbsäure befreiten Lederabfälle zur Fabrikation des Leims dienen können, müssen sie noch mehrere Male mit einer Auflösung von kaustischer Soda oder einem anderen Alkali von dem schon erwähnten specifischen Gewicht behandelt werden, um die völlige Extraction des Gerbstoffes zu bewerkstelligen. Dann müssen die Lederabfälle nach gänzlicher Beseitigung der Gerbsäure behuf der Absonderung aller Ueberreste der Soda in reinem Wasser gewaschen und wenn dieses geschehen, 24 Stunden lang in mit Wasser verdünnter Säure gekocht werden, damit die färbenden und erdigen Bestandtheile sich ausscheiden. Um Spuren von anhängender Säure noch zu neutralisiren, weicht man die Lederabfälle in einer schwachen Auflösung von krystallisirter Soda, worauf nach nochmaligem Waschen mit der Verarbeitung derselben zu Leim vorgegangen werden kann.

Ein von Rich angegebenes Verfahren der Gewinnung von Leim und Gerbsäure aus Lederabfällen stimmt mit Johnson's Verfahren in allen Stücken vollständig überein.

Nach einer anderen Methode wird das Leimleder in kleine Stücke zerschnitten, 6 Th. desselben in einem $1\frac{1}{2}$ Th. Soda enthaltenden Wasser aufgeweicht, dann noch 100 Th. Wasser und 2 Th. Soda zugefügt und bei mäßigem Feuer ausgekocht. Die Lösung wird durch Baumwolle filtrirt, der Rückstand noch einmal mit 100 Th. Wasser und 1 Th. Soda behandelt. In der etwa 300 Th. betragenden Leimlösung löst man 2 Th. Bleizucker, setzt dann 1 Th. mit 10 Th. Wasser verdünnter Salzsäure hinzu und läßt einige Zeit stehen.

Nach diesem Verfahren wurden erhalten 32 Th. trockner Leim aus:

100 Th.	Leimleder,
50 „	Kaninchenfell, Pergamentschnitzeln, Handschuhleder,
70 „	Weißgerberabfällen,
55 „	Buenos-Ayres-Häuten, Suronen,
90 „	Ohrlappen, Hammelfüßen, Lohgerberabfällen,
100 „	Rindsknochen,
95 „	Flechsen und Schwanzstücken,
110 „	Ochsenhäuten,
200 „	Sehnen.

Stenhouse gewinnt den Leim durch Behandlung des feinzerschnittenen lohgaaren Leders im Papinianischen Topf unter einem Druck von etwa 2 Atmosphären mit 15 Proc. Kalkhydrat und einer beträchtlichen Menge Wasser. Dabei geben alte Ledersorten, hauptsächlich aber die sehr stark gegerbten Sohlenleder eine bei weitem geringere Ausbeute an Leim, als frische. Sten-

house vermuthete, daß im alten Leder eine Zersetzung der leimgebenden Substanz und eine Abnahme des Stickstoffgehalts stattfinde, fand jedoch diese seine Vermuthung durch angestellte Analysen nicht bestätigt, die alten Ledersorten besaßen dieselbe Zusammensetzung wie die frischen, die Aenderung im Leder kann daher nur durch eine Umlagerung der Moleküle bedingt sein.

Zur Verwerthung der Lederabfälle auf Leim wird ferner folgende Vorschrift gegeben:

Man löst $1\frac{1}{2}$ Pfd. Oxalsäure in 12 Liter Wasser, übergießt 100 Pfd. Lederabfälle mit der kochenden Lösung und erwärmt dieselbe etwa eine Stunde lang bei 80 bis 100° C. im Wasserbade. Hat das Leder sich während dieser Zeit vollständig gelöst, so verdünnt man die Masse allmälig noch mit 15 Liter Wasser. Sobald eine homogene Masse gebildet ist, setzt man 5 Pfd. gebrannten Kalk hinzu, der vorher mit der nöthigen Menge Wasser zu einem dünnen Brei gelöscht ist. Wenn der Kalk tüchtig durchgerührt ist, wird die Ledermasse vollständig pulverig, hierauf reibt man sie durch ein feines Drahtsieb und setzt sie dann feucht der Luft aus, bis alle Gerbsäure zerstört ist. Wenn das Pulver sehr fein, so ist der Proceß in 3 bis 4 Wochen beendigt, mäßige Wärme und häufiger Luftwechsel beschleunigen die Zersetzung. Der Leim leidet durch den Kalk durchaus nicht. Ist die Gerbsäure zerstört, was leicht am Hellerwerden der Farbe zu erkennen ist, so wäscht man den Kalk mit Wasser und Salzsäure fort und kocht die zurückbleibende Masse zu Leim. Man erhält so aus 100 Pfd. trocknen Lederabfällen 90 bis 105 Pfd. sehr guten Leim in dem Feuchtigkeitszustande, in dem er verkauft wird. Sollte man finden, daß die Gerbsäure durch die Einwirkung des Kalkes und der Luft noch nicht völlig zerstört war, so ist anzurathen, beim Leimsieden auf 100 Pfd. Leder 1 Pfd. Ammoniakflüssigkeit und 1 Pfd. gemahlenen Braunstein hinzuzufügen. Es entwickelt sich aus letzterem eine geringe Menge von Sauerstoff, welche dem Leim bei Gegenwart von Ammoniak nichts schadet, aber vollkommen ausreichend ist, um die zurückgebliebenen Mengen von Gerbsäure zu zerstören.

Wenn Leimleder zu stark gekalkt war, so wird die Leimsubstanz in demselben zersetzt, dieses Zehren setzt sich noch während des Siedens fort, und man erhält wenig Leim, der noch dazu dunkel und somit von schlechter Qualität ist, ja sogar, namentlich im Sommer, nicht selten nur eine breiartige Substanz bildet. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, schüttet man das Leimleder in dünne Schichten über einander und befeuchtet jede Schicht mit Wasser, der Haufen erhitzt sich und nach 2 bis 3, höchstens 4 Tagen ist die Kalkschärfe durch Uebergang des Aetzkalks in kohlensauren Kalk beseitigt. Dieses so behandelte Leimleder wird einige Mal umgestochen und vor dem Versieden mit dünner Kalkmilch aufgefrischt.

Ob ein solches Verfahren vortheilhaft und der Ueberschuß des Kalks nicht vielmehr durch eine Säure abzustumpfen ist, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls geschieht die Selbsterhitzung der Haufen des Leimleders nur auf Kosten der Zersetzung der Leimsubstanz.

Soll das in schwacher Kalkmilch aufbewahrte Leimgut zu Leim verarbeitet werden, so rührt man es gut auf, läßt die Kalkmilch möglichst ablaufen, nimmt die erweichten Abfälle heraus und wäscht sie zur Entfernung des anhängenden Kalks mit Wasser, was sich am leichtesten in der Weise ausführen läßt, daß man das Leimgut in Körbe packt und diese in fließendes Wasser legt oder unter öfterem Umschütteln in einen Bach stellt. Außerdem muß es in Bottichen bei öfterer Erneuerung des Wassers geschehen. Das Leimgut wird hierauf auf einem luftigen Trockenboden in dünnen Lagen ausgebreitet, täglich zwei- bis dreimal umgewendet und ungefähr 2 bis 3 Tage lang liegen gelassen; es wird jedoch nicht vollständig getrocknet, da sich erfahrungsmäßig herausgestellt hat, daß sich ein in Wasser erweichtes und aufgequollenes Rohleimmaterial viel leichter beim Kochen mit Wasser in Leim umwandeln läßt, als trocknes; doch aber unterläßt man auch wieder nie, das ausgewaschene Leimmaterial einige Tage an der Luft liegen zu lassen, weil dadurch bezweckt wird, daß die Kohlensäure der Luft sich mit dem am Leimgut noch anhängenden Aetzkalk zu kohlensaurem Kalk verbindet, welcher wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser beim nachherigen Sieden des Leimguts nicht wie der Aetzkalk nachtheilig auf die Güte des entstehenden Leims wirkt.

Um trocknes Leimgut, Rohleim, für die Leimbereitung vorzubereiten, wird es noch in schwachem Kalkwasser eingeweicht, um die etwa anhängenden fleischigen, blutigen und fetten Theile in den Zustand überzuführen, in dem sie sich durch nachfolgendes Waschen mit Wasser entfernen lassen, und um auch das Leimgut durch Erweichen und Aufschwellen geeigneter für das Sieden zu machen; es wird nach dem Herausnehmen aus dem Kalkwasser, wie schon angegeben, gewaschen, ausgebreitet an der Luft liegen gelassen und noch erweicht zu Leim verarbeitet.

Die Leimbereitung. Sie erfordert im Allgemeinen sehr einfache Manipulationen und Apparate und besteht wesentlich im Auskochen des Leimguts, im Klären der gewonnenen Leimlösung und im Formen und Trocknen des daraus erhaltenen Leims. In einem passenden Gefäße wird das Leimgut mit hinreichender Menge Wasser so lange gekocht, bis von dem bleibenden Rückstande, der aus geronnenem Eiweiß oder Blut, Kalkseife, Knochen, Knorpel, Haaren und dergleichen bestehen kann, nichts mehr gelöst wird; die Auflösung wird von dem Rückstande getrennt, in mäßiger Wärme hingestellt, damit sie sich durch Absetzen klärt, und dann, indem man sie von dem Bodensatze abzieht, in passende Gefäße gegossen, in denen sie nach dem Erkalten gelatinirt; in diesem Zustande wird sie in beliebige Formen zerschnitten und schließlich ausgetrocknet.

Um einen guten Leim zu gewinnen, ist beim Auskochen des Leimguts vorzüglich darauf zu achten, daß, neben der Anwendung eines von fleischigen, blutigen und fetten Theilen möglichst befreiten Leimguts, das Sieden desselben mit Wasser nicht länger fortgesetzt wird, als zu seiner Lösung unumgänglich nöthig ist, daß mithin dabei keine größere Menge Wasser angewen-

det wird, als zur Lösung des Leims in der gewünschten Consistenz erforderlich ist, und daher ein Abdampfen oder Einkochen der Leimlösung vermieden werden kann; durch anhaltendes Sieden, zumal in höherer Temperatur, erleidet die Leimlösung eine Veränderung in der Weise, daß sie einen Theil ihrer Bindekraft, sowie ihre Eigenschaft, nach dem Erkalten zu gelatiniren, verliert; mithin würde sich die Qualität des Leims sehr verringern, wenn seine Lösung in der angegebenen Weise erhalten und concentrirt würde.

Gewöhnlich wird das Leimgut über offenem Feuer in kupfernen Kesseln ausgekocht, die etwas weniger tief als breit sind und so eingemauert sein müssen, daß nur ihr Boden dem Feuer ausgesetzt ist, während ihre Seitenwände durch das Mauerwerk vor directer Erhitzung geschützt sind. Die Größe eines solchen Kessels wird sich natürlich nach dem Betriebe der Leimsiederei richten, ist aber meistens am passendsten, wenn er 4 Fuß obere Weite auf 3 Fuß Höhe besitzt. Einige Zolle über seinem eigentlichen Boden ist der Kessel inwendig mit einem zweiten durchlöcherten Einlegeboden versehen, der auf Füßen ruht und dazu dient, um das Anlegen der festen Theile an den beim Kochen erhitzten Boden und ihr Anbrennen zu verhindern; es läßt sich anstatt des kupfernen Einlegebodens auch zweckmäßig ein hölzerner, mit etwas weiteren Löchern versehener oder aus hölzernen Leisten gitterförmig zusammengefügter Boden anwenden, den man bei der Benutzung mit Stroh belegt, und um das Aufsteigen desselben an die Oberfläche zu verhindern, mit einigen eisernen Stangen bedeckt; ein solcher Boden ist zweckmäßiger als ein aus Eisen- oder Kupferblech mit engen Löchern durchbohrter Einlegeboden, da das Stroh zugleich als Filter der sich zwischen dem Kessel- und Einlegeboden ansammelnden Leimlösung dient und diese ziemlich frei von festen Theilen durch eine dicht über dem Boden des Kessels befindliche und mit einem Hahn versehene Abflußröhre abgelassen werden kann.

Ein solcher Kessel wird mit Leimgut gehäuft angefüllt und so viel Regen- oder Flußwasser dazu gegossen, daß es fast an den Rand des Kessels reicht oder derjenigen Menge entspricht, welche erfahrungsmäßig nöthig ist, um aus dem nach seinem Ursprunge verschiedene Ausbeute an Leim gebenden Leimgut eine Leimlösung von hinreichender Concentration zu liefern. Hierauf wird das Wasser anfänglich mäßig erwärmt, nach und nach aber die Hitze so vermehrt, daß es ins Sieden kommt und dabei unter fortwährendem mäßigen Aufwallen bleibt; nach einigen Stunden haben sich die Häute völlig gelöst oder sind doch wenigstens in eine gallertartige Masse verwandelt, die mit Rührscheiten zertheilt wird und bei fortgesetztem Erhitzen, Schmelzen, sich zuletzt auflöst. Die hierbei auf der Oberfläche der Lösung sich ansammelnden Substanzen, aus Kalkseife, geronnenem Eiweiß und dergleichen bestehend, müssen von Zeit zu Zeit abgeschöpft werden, ohne daß jedoch die Lösung selbst dabei aufgerührt wird; das gelinde Kochen wird so lange unterhalten, bis eine gewöhnlich mit einer halben Eierschale geschöpfte Probe der Lösung nach dem Erkalten eine feste Consistenz annimmt, worauf die siedend heiße Lösung durch das Abflußrohr in ein der Größe des Leimkessels entsprechendes Gefäß abgelassen wird, in welchem sie sich bei ruhigem Stehen unter Absetzen der darin schwebenden Unreinigkeiten klärt.

Ein anderes Verfahren zum Auskochen des Leimguts besteht darin, daß man es auf ein locker gewebtes Stück Sackleinen schüttet, welches an dem inneren eisernen Einfassungsrande des Kessels mit Haken allseitig befestigt und so ausgebreitet ist, daß es nach dem Aufschütten des Leimguts gleichsam wie ein Sack in den Kessel hineinhängt, ohne jedoch dessen Boden zu erreichen; eine Berührung des Leimguts mit den Wänden und dem Boden des Kessels wird hierdurch gänzlich vermieden. Nachdem das so ausgespannte Leinen mit Leimgut angefüllt ist, wird der Kessel mit Wasser gefüllt, so daß das Leimgut so viel als möglich im Wasser hängt; bei anfänglich mäßigem und später stärkerem Feuer wird das Wasser zum Sieden gebracht, dabei das eingehängte Leimgut zuweilen mit Rührscheiten umgerührt und niedergedrückt, so daß es sich möglichst lösen kann, auch von Zeit zu Zeit neue Portionen Leimgut zugesetzt und schließlich die Leimlösung durch ein dicht über dem Boden des Kessel befindliches Abflußrohr abgelassen. Oder es ist unmittelbar über dem Kessel eine horizontal liegende Stange angebracht, mittelst welcher sich das von unlöslichen Rückständen angefüllte Leinen durchstechen läßt, oder um welche seine eine Seite aufgerollt und so das Ganze aus der Leimlösung herausgehoben werden kann.

Um die Leimlösung von der Concentration zu erhalten, in welcher sie schon nach dem Erkalten eine feste und ohne weiteres Einkochen weiter auf Leim zu verarbeitende Gallerte bildet, wird beim Auskochen häufig ein Ueberschuß des Leimguts angewendet, so daß es nicht vollständig extrahirt werden kann; der bleibende Rückstand wird daher meistens nach dem Abziehen der Leimlösung im Leimkessel mit einer neuen Portion Wasser ausgekocht und die daraus gewonnene schwache Leimlösung, Leimwasser, statt des Wassers beim Auskochen neuer Mengen Leimguts verwendet*).

Zweckmäßig wird Leimgut auch mit Wasserdämpfen extrahirt; es werden hierzu Bottiche angewendet, deren Höhe etwa das Zweifache ihres Durchmessers beträgt, deren innere Flächen mit Blei oder Zink ausgefüttert sind. Vier Zoll über ihrem Boden befindet sich inwendig auf Füßen stehend ein zweiter durchlöcherter Einlegeboden, unter dem, von außen eintretend, ein Rohr für Zuleitung von Wasserdampf mündet, während zu-

*) Um das lange Verweilen des Leims in höherer Temperatur zu vermeiden, wird das Leimgut auch wohl durch fractionirtes Schmelzen erschöpft, indem man weit weniger Wasser in den Kessel bringt, als das angewendete Leimgut zu seiner Lösung bedarf, mithin schon nach kurzem Sieden concentrirte Leimlösungen erhält, die sogleich abgelassen werden; hierauf wird wieder Wasser zugegossen und das Ablassen der Lösung und Zugießen von Wasser so lange wiederholt, bis der letzte Aufguß eine so dünne Leimlösung giebt, daß sie nur noch statt Wasser mit frischem Leimgut verwerthet werden kann. Man erhält bei diesem, für größeren Betrieb besonders geeigneten Verfahren verschiedene Leimsorten, weshalb jeder einzelne Auszug für sich weiter zu behandeln ist; die zuerst erhaltene Leimlösung wird den besten Leim liefern.

gleich nahe am oberen Rande des Bottichs ein Rohr zum Abzuge des Dampfes eingesetzt ist. Die mit einem Dampfkessel durch das untere Rohr in Verbindung stehenden cylindrischen Bottiche werden mit erweichtem und aufgequollenem Leimgut angefüllt, darauf mit einem passenden Deckel verschlossen und der Wasserdampf durch das untere Rohr eingelassen; das Leimgut geht allmälig in eine concentrirte Leimlösung über, die den größten Theil des Bottichs erfüllt, und wird durch ein zweites über dem Boden desselben angebrachtes Abflußrohr noch siedend heiß abgelassen und durch Absetzen geklärt. Es lassen sich mit einem Dampfkessel zu gleicher Zeit mehrere dieser Bottiche heizen, oder wenn man Dampf für andere Zwecke verwendet, das Sieden des Leims nebenbei betreiben, auch der dabei durch die obere Bottichöffnung abziehende Dampf anderweitig zur Heizung eines Trockenraumes benutzen.

Der Kölner Leim, ein Leim, welcher sich durch seine helle Farbe und große Klebkraft auszeichnet, wird so dargestellt, daß das genügend gekalkte Leimgut unmittelbar aus dem Kalkäscher in ein Chlorkalkbad gebracht wird, dessen Stärke sich nach dem Zustande des Leimguts richtet, das aber nicht zu stark sein darf, weil sonst das Leimgut sich nur schwierig versieden läßt. Man rührt am vortheilhaftesten pro Centner Leimgut $^1/_2$ Pfd. Chlorkalk mit etwas Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an, verdünnt mit dem nöthigen Wasser, weicht das Leimgut darin in hölzernen bedeckten Kufen in der Kälte $^1/_2$ Stunde ein und gießt dann so viel Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist. Nachdem man in diesem Bade das Leimgut noch eine halbe Stunde gelassen hat, läßt man die Flüssigkeit ab, wäscht einige Male gut mit Wasser und siedet. Da die feineren Theile des Leimguts vollkommener gebleicht werden und sich auch leichter zu Leim versieden, als die festeren inneren, so kann man die ersten Portionen Leim als die beste Hälfte auffangen und dann zur Darstellung einer zweiten, etwas mehr gefärbten Leimsorte noch einmal sieden.

Die Gerüche, welche sich während des Kochens bei der Bereitung von Gelatine und Leim entwickeln, sind der unangenehmsten Natur. Zur Entfernung dieser üblen Gerüche sind verschiedene Einrichtungen angegeben.

Bei Vickers zu Manchester werden die Kessel, welche die Knochen enthalten, genau verschlossen, eine Seitenöffnung ausgenommen, durch welche die Dämpfe entweichen und sich in ein gemeinschaftliches Rohr begeben, in dem die Flamme der Feuerung circulirt. Die Ansaugung ist so stark, daß nicht nur alle Dämpfe, sondern auch eine gewisse Menge Luft mit fortgerissen wird, deren Zutritt am Anfang jedes Entwicklungsrohres bewirkt wird. Die Verbrennung geschieht im Innern des Rohres und die Gase gelangen fast vollständig desinficirt in den Schornstein.

Vollkommener ist die Verbrennung der übelriechenden Dämpfe, wenn dieselben durch einen besonderen Kohksofen geleitet werden. Eine solche Einrichtung findet sich zu Morecambe bei Lancaster. Jeder Siedekessel hat zwei Oeffnungen, von denen die eine nach außen mündet und Luft eintreten läßt, während die andere mit dem Aschenfall eines Kohksofens in Verbindung steht, in welchem man den Luftzutritt nach Belieben regeln kann.

Die widerlichen Gerüche entwickeln sich übrigens nicht allein während der Fabrikation des Leims, sondern auch bei der Lagerung der Rohmaterialien. Man hat daher vorgeschlagen, die Rohmaterialien in geschlossenen Localen aufzubewahren und diese durch ein Rohr mit einer Feuerung oder mit dem großen Schornstein so zu verbinden, daß alle Ausdünstungen und die von außen durch die Thürritzen eingetretene Luft mit fortgerissen werden. Diese Unannehmlichkeiten werden vollständig vermieden, wenn man Materialien verarbeitet, welche, wie die Häute und Knochen, welche Dr. Calvert der Industrie übergiebt, mit Phenylsäure behandelt worden sind. Zur vollständigen Conservirung und Desinficirung ist es ausreichend, die Knochen oder Felle in Wasser einmal einzutauchen, welches 2 bis 3 Tausendstel Phenylsäure enthält.

Ruthay hat eine Methode angegeben, Leim ohne Sieden aus den Hautabfällen der Gerbereien zu bereiten:

Man läßt die Abfälle in Flußwasser liegen, bis sie beginnen einen üblen Geruch anzunehmen, wäscht sie dann gut aus, entweder in einem Sack oder Korb, in fließendem Wasser, oder am besten durch Stampfen, während man Wasser darüber fließen läßt. Dann werden 11 bis 12 Th. der feuchten, nur etwas gepreßten Masse mit $2^1/_2$ Th. schwefliger Säure von 1,035 spec. Gewicht übergossen und in einem verschließbaren Gefäß 24 Stunden stehen gelassen, worauf man die Säure abfließen läßt, die Masse einige Mal mit frischem Wasser wäscht und aufs Neue mit $2^1/_2$ Th. der schwefligen Säure vom angegebenen specifischen Gewicht digerirt. Beim Oeffnen des Gefäßes muß nach dieser zweiten Operation ein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar sein. Die Masse wird nun durch Waschen von der Säure befreit, ausgepreßt und in einen Bottich gelegt, der davon zu $^2/_3$ gefüllt wird, Wasser auf die Abfälle gegossen, so daß der Bottich ganz gefüllt wird, und bei 43° C. 24 Stunden bedeckt digerirt. Das dann abgezapfte Liquidum erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Gallerte. Auf den Rückstand wird neues Wasser gegossen und die Temperatur etwas gesteigert. Es resultirt eine neue Gallerte, die Operation wird so lange fortgesetzt, als sich noch etwas löst.

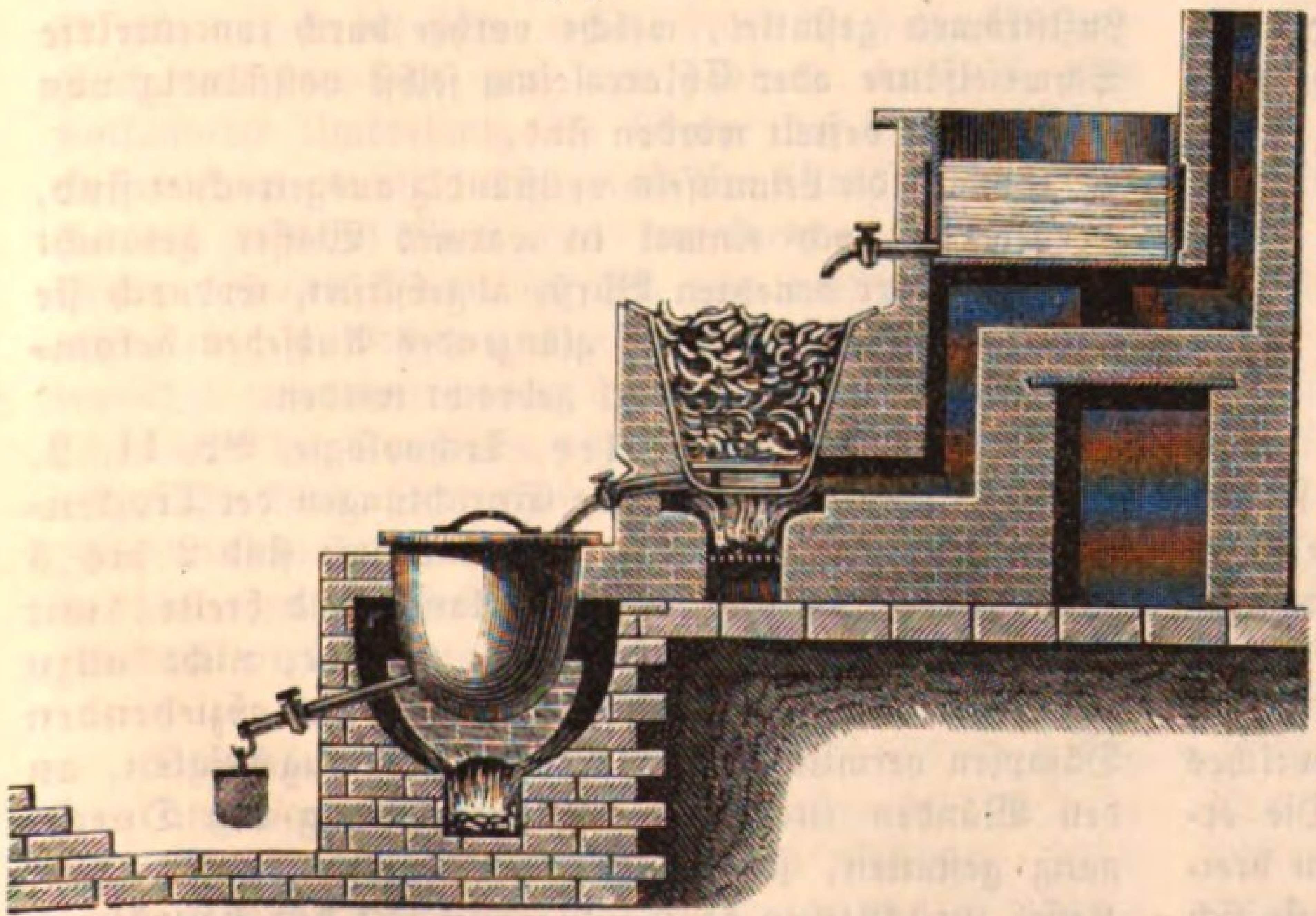
Das Klären der Leimlösung, welche hinreichend concentrirt nach einer dieser Methoden gewonnen ist, wird durch ruhiges Stehen derselben in passenden Gefäßen ausgeführt, wobei sich alle darin schwebenden Unreinigkeiten zu Boden senken und die klare Leimlösung davon abgelassen werden kann, sobald die Temperatur hoch genug war, um die Leimlösung flüssig zu erhalten. Die heiße Lösung wird aus den Leimkesseln sogleich in hölzerne Sedimentirkübel, Leimkufen, abgelassen, welche innen mit Bleiblech ausgelegt, einige Zoll über ihrem Boden mit einem Abflußrohr versehen und von außen mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Wollenzeug, Sägespänen oder Stroh-Häckerling umgeben sind, damit die Abkühlung und natürlich auch die Erstarrung der Leimlösung möglichst hinausgeschoben

wird. Aus gleichem Grunde muß, ehe die Leimlösung in die Leimkufe gegossen wird, diese durch vorher hineingeschüttetes heißes Wasser erwärmt werden. Man setzt häufig zu der Leimlösung in den Leimkufen auf etwa 20 Cubikfuß des angewendeten Leimguts ein Pfund gepulverten Alaun, um eine schnellere Klärung zu veranlassen, schließt dann erst die Leimkufen mit passenden Deckeln und legt auf diese noch Stroh, um eine zu schnelle Abkühlung des Inhalts zu verhindern. Alaun ist ein häufig angewendetes Klärmittel, da er sich zum Theil mit den eiweißartigen und extractiven Bestandtheilen der Leimlösung verbindet und diese entfernt, ferner die Ausscheidung des gelösten Kalks als Gips veranlaßt und beim Trocknen des Leims, besonders bei ungünstiger Witterung, auch das Faulen desselben verhindert.

Bei einem größeren Betriebe der Leimsiederei wird zweckmäßig statt der Leimkufe ein eingemauerter Kessel angewendet, der unmittelbar unter dem Leimkessel angebracht ist, so daß aus diesem die heiße Leimlösung gleich einfließen kann.

Oberhalb des Leimkessels ist ein Wasserkessel angebracht, in dem das zur Füllung des Leimkessels dienende Wasser durch die entweichende Hitze vorläufig erwärmt wird. Der Sedimentirkübel ist mit einem kleinen Feuerheerde versehen, um ihn beliebig erwärmen zu können, aber dabei so eingerichtet, daß der Boden vor dem Feuer geschützt ist und letzteres nur die oberen Theile des Kessels erwärmen kann, weil durch die von unten nach oben aufsteigende erwärmte Flüssigkeit die Ausscheidung der Unreinigkeiten verhindert würde, wenn eine unmittelbare Erhitzung von unten stattfände. Die ganze Anordnung des Apparats wird durch Fig. 1109 deutlich werden.

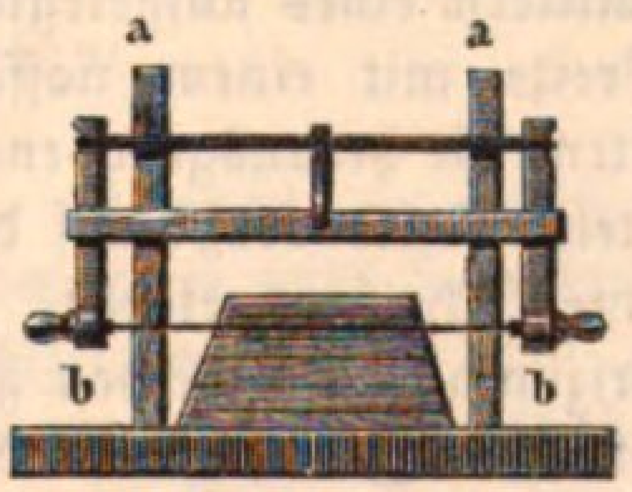
Fig. 1109.



Das Formen des Leims. Nach dem Klären der Leimlösung läßt man sie, wenn sie so weit abgekühlt ist, daß man noch eben den Finger darin leiden kann, in die Formen, Leimtröge fließen, in denen sie gelatiniren muß. Diese Leimtröge sind aus Fichtenholz verfertigte schmale, längliche Kästen, in der Regel 3 Fuß lang, oben 9 Zoll, unten 8 Zoll breit und etwa 7 Zoll tief. Auf ihrem Boden sind sie mit Einschnitten versehen, deren Entfernung von einander der Breite entspricht, welche die Leimtafel erhalten soll, während die Breite des Troges ihre Länge wird. Die Tröge müssen, bevor die Leimlösung eingegossen wird, mit Wasser feucht gemacht werden oder längere Zeit im Wasser gelegen haben, weil sich die Leimmasse leichter von den feuchten als trocknen Trögen ablöst; dann muß auch das Füllen der Tröge in einem kühlen Raume ausgeführt werden, dessen Boden mit Steinen belegt ist, um etwa vorbeifließende Leimlösung nicht zu verlieren. Die in gehöriger Menge aufgestellten feuchten Tröge werden mit der Leimlösung entweder direct aus der Leimkufe gefüllt, welche vortheilhaft mit Abflußröhren in verschiedener Höhe versehen ist, weil die oberen Schichten immer klarer als die unteren sind, oder sie werden mit der durch ein Haarsieb aus einer Kanne fließenden Leimlösung bis an den Rand voll gegossen.

In Folge der Abkühlung und Verdunstung von Wasser ist meistens nach 12 bis 18 Stunden die Leimlösung in den Trögen zu Gallerte erstarrt; diese wird mit einem naß gemachten Messer von den Seitenwänden der Tröge abgelöst und der Trog sodann mit einer schnellen Bewegung in horizontaler Lage auf eine vorher angefeuchtete Tischtafel umgestürzt, so daß die Gallerte herausfällt; diese wird nun in $2\frac{1}{2}$ bis 3 Linien dicke Scheiben, mittelst eines feinen Drahtes entweder aus freier Hand zerschnitten, oder mittelst eines Drahtes, der wie bei einer Handsäge das Sägeblatt in einem Gestell befestigt ist, welches sich an zwei senkrechte Stützen *aa*, Fig. 1110, anlehnt.

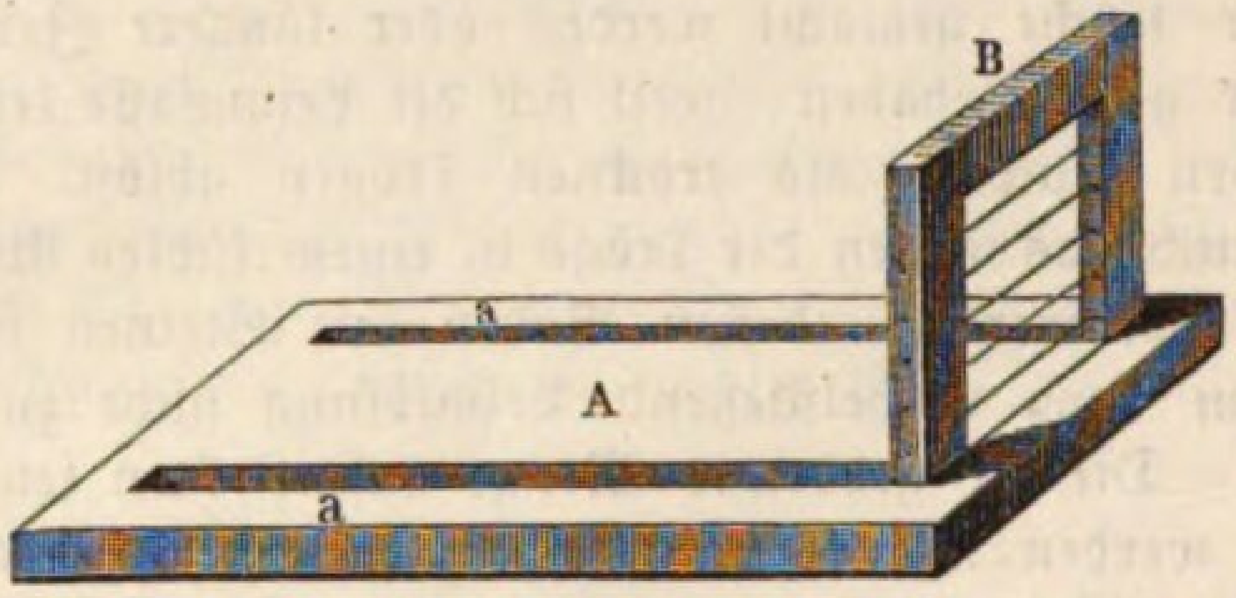
Fig. 1110.



Diese Stützen sind an der unteren Hälfte mit parallelen und nach der Dicke der Leimscheiben gleich weit entfernten Einschnitten *bb* versehen; der in den obersten Einschnitt gelegte Draht wird durch das Leimstück geführt, indem beide Stützen *a a* zugleich mit dem Gestell der Leimsäge angefaßt und die Stützen in senkrechter oder etwas geneigter Lage über die Tafel hingeführt werden; dann wird der Draht der Leimsäge in den zweiten Einschnitt der Stützen gelegt und in derselben Weise damit durch das Leimstück gezogen, wobei der Leimblock in dünne Scheiben getheilt wird, deren Breite die Länge der gewöhnlichen Leimtafeln ist, deren Länge aber von der Länge der Leimtröge abhängt. Um mit einem Zuge ein solches Leimstück in dünne Scheiben zu schneiden, wendet man ein Schneidebrett an, wie es Fig. 1111 zeigt; auf beiden Seiten desselben sind zwei vertiefte Nuthen *aa* eingearbeitet, in welche der Rahmen *B* mit dem unteren Ende der Stützen paßt, so daß er sich in den Nuthen schieben läßt; in den Rahmen selbst sind parallele Drähte in einer der Dicke der Leimtafeln entsprechenden Entfernung befestigt. Wird nun das Leimstück auf das Schneidebrett *A* zwischen die Nuthen gelegt und dann der Rahmen mit seinen in

den Nuthen laufenden senkrechten Stützen fortgeschoben, so wird durch die einschneidenden Drähte das Leimstück auf einmal in dünne Scheiben zerschnitten. Eine an-

Fig. 1111.



dere Vorrichtung zum Schneiden der Leimtafeln besteht in einem kupfernen Kasten, in welchen das zu zerschneidende Leimstück einpaßt; der kupferne Boden dieses Kastens, auf welchem das Leimstück ruht, kann mittelst einer durch eine Kurbel in Bewegung gesetzten Vorrichtung in die Höhe bewegt und die dadurch über den Rand des Kastens hervortretende Schicht des Leimstückes mit einem Drahte durchschnitten werden.

Anstatt der Leimtröge wendet man in größeren Leimsiedereien einen einzigen mit Blei oder Zinkblech ausgefütterten Kasten von der dem Leimkessel entsprechenden Größe an, der beliebig lang ist, jedoch nur 8 Zoll Höhe und etwa 5 Fuß Breite hat. Die in diesem Kasten erstarrte Gallerte wird mittelst eines aufgelegten Lineals von der gehörigen Breite mit einem nassen Messer nach der Quere geschnitten, die herausgehobenen Gallertblöcke werden aber mittelst Saitendraht auf die schon angegebene Weise in dünne Scheiben getheilt.

Nachdem die Leimstücke horizontal in Scheiben geschnitten worden sind, erfolgt das Zerschneiden der dünnen Gallertscheiben in eine für den Gebrauch passende länglich viereckige Form; die Länge derselben ist durch die Breite des Leimstückes gegeben, die Scheiben brauchen daher, während sie noch über einander als Gallertblöcke liegen, nur mit einer dünnen, benetzten Klinge, wie Fig. 1112 zeigt, der Quere nach durch-

Fig. 1112.



schnitten zu werden, wozu die auf der oberen Fläche des Leimstückes befindlichen erhöhten Linien, die durch die Einschnitte auf dem Boden des Troges hervorgebracht sind, die Richtung angeben; sind diese Linien nicht vorhanden, so läßt sich das Zerschneiden auch nach einem mit Knopf versehenen Brett ausführen, welches auf den Gallertblock gelegt als Maß dient. Die erhaltenen Scheiben werden mittelst eines benetzten breiten Messers einzeln abgehoben und, ohne daß sie sich berühren, auf Bindfadennetze gelegt, welche in hölzerne Rahmen ausgespannt sind, die dann auf luftigen trocknen Böden auf Gestelle in einer solchen Entfernung über einander aufgestellt werden, welche den Luftzutritt gestattet.

Das Trocknen des Leims ist derjenige Theil der Fabrikation, welcher die größte Vorsicht und Aufmerksamkeit erfordert, weil schon die geringste Wetterveränderung oft sehr nachtheilig auf das Gelingen der Operation einwirkt. Bei großer Sommerwärme verlieren die frischen Leimtafeln leicht ihre Form, zerfließen wohl gar, so daß sie auf die darunter liegenden abtropfen, oder hängen sich so fest in die Maschen des Netzes, daß sie nicht ohne Aufweichen mit Wasser können davon getrennt werden. Bei Frostkälte zersplittern sich die Tafeln, weil das in ihnen enthaltene Wasser friert, so daß sie in Stückchen zerfallen; ebenso ist nebliges Wetter für das Trocknen frischer Leimtafeln ungünstig, weil sich die feuchten Dämpfe der Luft auf der Oberfläche der Leimstücke condensiren und ein Faulen derselben veranlassen; ein trockner und heißer Wind trocknet die Leimtafeln zu schnell, so daß sie sich stark zusammenziehen und zahlreiche Risse und Sprünge bekommen; kurz, es ist das Trocknen des Leims am besten nur in gemäßigter Temperatur, also im Frühjahr oder Herbst auszuführen. In den ersten Tagen werden die frischen Leimtafeln auf den Netzen täglich zwei- bis dreimal umgewendet, damit sie nicht an die Netze kleben können und ihre Oberfläche gleichmäßig trocknet, auch eine Biegung der Leimtafel nicht eintreten kann; später werden sie nur zuweilen umgewendet und überhaupt so lange auf dem Trockenboden gelassen, bis sie eine halbharte Consistenz besitzen und sich handhaben lassen. Dann werden sie an einem Ende mit einem Loche versehen und, auf Bindfaden an einander gereiht, in eine geheizte Trockenstube gebracht und hier vollkommen ausgetrocknet.

Die Trockenstuben sind einfach geheizte Räume, in welchen durch passend angelegte Canäle oder Oeffnungen für die Circulation der Luft gesorgt ist. Eine Verbesserung in der Einrichtung solcher Trockenstuben wurde Mac Dongall 1847 patentirt und besteht darin, daß sie das Austrocknen des Leims mittelst Luftströmen gestattet, welche vorher durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium selbst vollständig von Feuchtigkeit befreit worden sind.

Sobald die Leimtafeln vollständig ausgetrocknet sind, werden sie noch einmal in warmes Wasser getaucht und mit einer benetzten Bürste abgebürstet, wodurch sie nach dem Austrocknen ein glänzendes Aussehen bekommen und so in den Handel gebracht werden.

Nach H. Fleck (Bolley, Technologie, Bd. II. 2. S. 121) haben sich folgende Einrichtungen der Trockenräume sehr bewährt. Die Trockenräume sind 2 bis 3 Meter hohe, 10 bis 15 Meter lange und breite, mit Holz möglichst ausgekleidete Säle, welche, nicht allzu weit von dem Dampfkessel entfernt, den abziehenden Dämpfen vermittelst einer dem letzteren zugeneigten, an den Wänden circulirenden Röhrenleitung den Durchgang gestatten, so daß das Condensationswasser zum Kessel zurückfließen kann. Parallel mit den Heizröhren und wo möglich von ihnen umschlossen, münden am Fußboden Luftzüge ein, welche durch Schieber und Klappen beliebig geöffnet werden können; sie entsprechen einer eben so großen Anzahl, in der Decke oder dem Gesimse angebrachter Abzugsöffnungen, durch welche die von unten eintretende, im Innern des Raumes erwärmte und mit der Feuchtigkeit, welche sie von den Leimplatten

aufgenommen, beladene Luft entweichen kann. Die Leimhorden sind auf dicht über einander liegenden Lattengerüsten so aufgestellt, daß Spielraum genug für Deplacirung der ersteren geboten bleibt, ohne jedoch an nutzbarem Raum zu viel einzubüßen. Die dem Fußboden am nächsten liegenden, von der eintretenden trocknen Luft getroffenen, werden natürlich am schnellsten austrocknen, so daß nach 18 bis 24 Stunden dieselben entfernt und die oberen an ihre Stelle gesetzt werden können, um neuen Platz zu machen. Mit zunehmender Luftwärme mäßigt man entsprechend die Dampfheizung und unterläßt dieselbe ganz und gar, wenn die Lufttemperatur auf 15 bis 20° C. gestiegen ist. Die günstigste Lage für die Trockenräume ist die Nordseite. In den heißesten Monaten Juli und August muß die Leimfabrikation eingestellt werden, da die Gallerte bei zu hoher Temperatur zerfließt, auf die auf den unteren Horden liegenden Tafeln herabtröpfelt und außerdem sehr schnell in Fäulniß übergeht.

Die getrockneten Leimtafeln werden, wenn sie den nöthigen Grad von Trockenheit erreicht haben, noch einmal schwach mit lauem Wasser befeuchtet und nochmals getrocknet, um ihnen ein besseres glänzendes Ansehen zu geben.

Tucker giebt ein Verfahren zum Trocknen des Leims an, welches sich vor allen anderen durch Einfachheit auszeichnet.

Man läßt die genügend concentrirte Leimlösung in einen Kessel fließen, welcher so eingerichtet ist, daß die Lösung in ihm auf einer gleichmäßigen Temperatur erhalten werden kann. Ueber diesem Kessel ist eine hohle Metallwalze so angebracht, daß sie um ihre horizontale Achse gedreht werden kann und mehr oder weniger tief in die Leimlösung eintaucht. Die hohle Walze wird durch Wasserdampf geheizt; indem sie nun ununterbrochen umgedreht wird, nimmt sie eine Schicht Leimlösung mit in die Höhe, welche durch die heiße Walzenfläche ausgetrocknet wird und dadurch, bevor sie nach vollendeter Umdrehung der Walze die Oberfläche der Leimlösung erreicht, eine solche Consistenz erlangt, daß sie als endloses Blatt von derselben abgelöst werden kann. Dieses Blatt läßt sich von verschiedener Dicke erhalten, je nachdem man die Leimlösung mehr oder weniger concentrirt nimmt und je nachdem sich die Walze schneller oder langsamer umdreht. Das von der Walze abgelöste Blatt ist noch weich und biegsam, die durch Zerschneiden desselben erhaltenen kleinen Blätter müssen deshalb noch auf Bindfadennetzen vollständig ausgetrocknet werden, was nun aber leicht von Statten geht.

Die Eigenschaften des Leims sind nach Art des angewendeten Leimguts und der Sorgfalt bei seiner Bereitung verschieden, indem davon Klebkraft, Farbe und Geruch abhängen. Ein guter Leim ist gelblich bis bernsteinfarben, nicht zu dunkel gefärbt, bricht sehnig, aber zeigt dabei einige Elasticität, zieht nicht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet in der Regel länglich viereckige Tafeln, die an ihrer Oberfläche die Eindrücke des Netzes zeigen, auf welchen sie getrocknet wurden. Je dünner die Leimtafeln sind, desto besser ist meistens ihre Qualität, da sie als dünne Scheiben sich schneller wie dickere austrocknen lassen; außerdem sind die besseren Leimsorten fast durchsichtig und nur geringere durch absichtliche Zusätze undurchsichtig gemacht, um über ihre eigentliche Farbe zu täuschen. Der Bruch des Leims muß glasartig glänzend sein, ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile. In kaltem Wasser schwillt guter Leim stark auf und das Wasser wird dadurch nur wenig gefärbt und bleibt geruchlos; guter Leim darf in kaltem Wasser nur aufquellen und selbst nach 48-stündiger Digestion nicht zerfließen. Bei einer Wärme von 40° fängt der aufgeweichte Leim an flüssig zu werden und ist bei 50° völlig flüssig; diese Lösung besitzt nun die wohlbekannte Eigenschaft, vorzugsweise Holzstücke mit einander fest zu verbinden, wenn sie auf ihre Vereinigungsflächen aufgetragen wird und die Stücke bis zum Austrocknen des Leims zusammengehalten werden. Die Klebkraft des Leims ist um so größer, je weniger seine Lösung erhitzt wurde und je besser das dazu verbrauchte Material war; der aus Hautabfällen gewonnene Leim soll eine größere Bindekraft besitzen, als der aus Knochen und Fischschuppen dargestellte, und werden daher gewöhnlich die Knochenknorpel mit anderem, aus Hautabfällen bestehendem Leimgute zugleich zu Leim verkocht, um einen gleichmäßig gut klebenden Leim zu erhalten. Die chemischen Eigenschaften des Leims sind denen des Knochenleims, der Gallerte ganz gleich und bei diesen erwähnt.

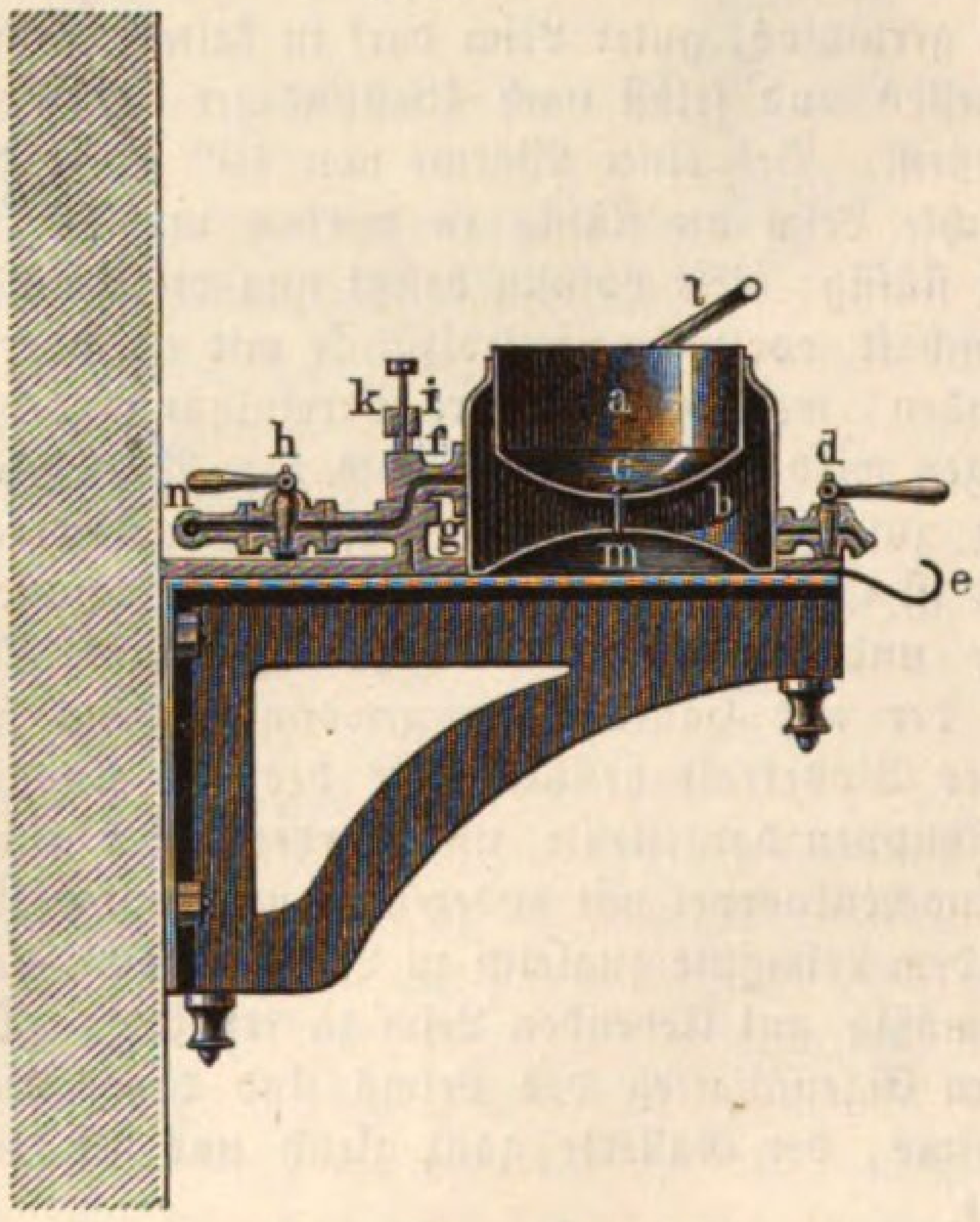
Bereitung und Anwendung des Leims. Der Leim wird besonders von Tischlern zum Verbinden hölzerner Gegenstände gebraucht; wie bei dessen Bereitung, muß ebenfalls beim Auflösen des Leims ein langes Kochen vermieden werden, da seine Bindekraft dadurch verringert wird; am besten läßt man den Leim vorher in kaltem Wasser weichen und erst dann in der hinreichenden Menge Wasser bei einer die Temperatur des kochenden Wassers nicht erreichenden Wärme sich lösen, in der Concentration, daß sich beim Entfernen des Feuers eine Leimhaut auf der Lösung bildet. Der Leim darf nie von zu starker Concentration angewendet werden, da er sonst zu schnell zur Gallerte erstarrt und nicht Zeit hat, eine innige Verbindung mit den zu leimenden Gegenständen einzugehen, sich z. B. in die Poren der Holzstücke einzuziehen. Vortheilhaft für die Haltbarkeit ist es in jedem Falle, die Oberflächen der zu leimenden Gegenstände auf etwa 50° zu erwärmen. Ein zu dünner Leim ist jedoch eben so sehr zu vermeiden, da derselbe beim Erstarren die Zwischenräume nicht gehörig ausfüllt. Beim Zusammenleimen von Holz „auf Hirn", wie der Tischler sich ausdrückt (d. h. müssen Holzstücke mit ihren Querschnitten verbunden werden), ist es unbedingt nöthig, zwischen beide Flächen ein dünnes Stück Mousselin oder dergleichen dünnes Gewebe, in Ermangelung feines Löschpapier oder Seidenpapier gelegt werden, damit sich der Leim nicht in die geöffneten Poren des Holzes einziehe.

Im Großen bereitet man nach Hartmann's Vorschlag den Leim folgendermaßen (Illustr. Gewerbe-Ztg. 1862, II. 201; Wagner's technol. Jahresbericht):

Fig. 1113 zeigt Hartmann's Dampfleimkoch-

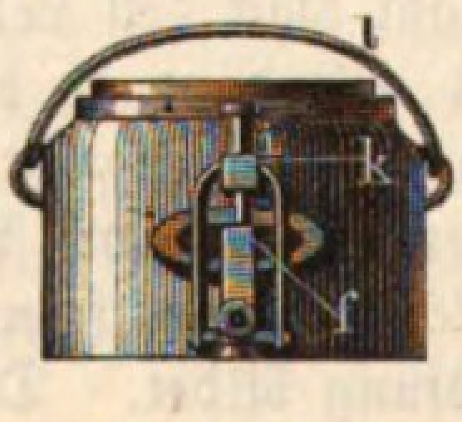
apparat im Längendurchschnitt, Fig. 1114 in theilweiser Hinteransicht. *a* ist ein kupferner Kessel, der zur Aufnahme des Leims dient, er ist von einem kupfernen Mantel umgeben und zwar so, daß zwischen Kessel und Mantel ein hohler Raum *b* bleibt, in welchen der wirkende Dampf eintritt. Zur Stütze der nur wenig

Fig. 1113.



gekrümmten Böden dient der Stehbolzen *c*. Der Dampf findet seinen Weg aus dem im Querschnitt dargestellten Hauptrohre *n* in den Raum *b* durch den Hahn *h* und den Stutzen *f*. Mittelst des Hahns *d* wird das Condensationswasser in die Blechrinne *e* abgelassen. Ist der Leim genügend erwärmt, so wird zunächst der Dampf durch Schließung des Hahns *h* abgeschnitten und der Raum *b* durch den Hahn *d* entleert. Darauf löst man die Schraube *i*, schlägt den Bügel *k* zurück und kann nun den Kessel an dem Bügel *l* beliebig fortschaffen. Längs des Rohres *n* liegen 3 bis 6 Apparate von verschiedener Größe, um die bequemste Benutzung zu gestatten. Das Ganze ruht auf einem Tische *m*, dessen Anordnung sich nach den Verhältnissen richtet.

Fig. 1114.



Die Mängel, welche nach Wagner diesem Apparate noch anhängen, sind folgende:

Zunächst hält es schwer, den Hahn *h* dicht zu halten; diesem wäre abzuhelfen, wenn man den Hahn durch ein Ventil ersetzte. Dann verursacht das Leeren des Raumes *b* mehr oder weniger „Prudel", dessen schädlicher Einfluß auf trocknes Holz hinlänglich bekannt ist. Diesem Fehler ist dadurch in Etwas vorgebeugt, daß man statt der Rinne *e* vor jedem Hahne *d* ein eigenes Abzugsrohr angebracht und so das Condensationswasser schnell abgeführt hat. In gewöhnlichen Tischlereien und Modellwerkstätten wird der schädliche Einfluß des Prudels nicht so bemerkbar als in Instrumentenfabriken, daher sich für letztere unbedingt die Einführung der Abzugsröhre, anstatt der gemeinsamen Rinne, besonders empfehlen möchte.

Anwendung des Leims. In der Papierfabrikation wird Leim zum Leimen des Papiers verwendet, Hutmacher gebrauchen ihn zur Anfertigung ihrer Filze, Buchdrucker lösen ihn unter Zusatz von braunem Syrup in wenig Wasser und gießen die Lösung in cylindrische Formen, in welchen sie erstarrt und eine weiche elastische Masse bildet, die zu Walzen benutzt wird, um die Buchdruckerschwärze auf die Lettern aufzutragen. Schon im Anfange dieses Jahrhunderts wurde Leim häufig zur Anfertigung von Modellen benutzt und noch viel mehr verbraucht, nachdem Douglas Fox im Jahre 1826 ihn auch zur Nachbildung von anatomischen Gegenständen, Knochenpräparaten, Pflanzentheilen u. s. w. verwendete; um dem Leim hierzu mehr Elasticität zu ertheilen, wurde er auch wohl mit Syrup gemischt hierzu angewendet, aber die Modelle wurden dadurch zu dunkel und öfter unbrauchbar, so daß er später diesen Zusatz unterließ. Franchi fertigte 1844 ein künstliches Elfenbein und bildete daraus durch Gießen in Gipsformen Modelle, für welche ihm 1846 die Society of Arts zu London einen Preis ertheilte. Die Zusammensetzung des dazu gebrauchten Materials war damals noch unbekannt; es erwies sich erst später als reine Gallerte, Leim, und der Erfinder wendet es jetzt noch zur Modellirung an.

Elastischer nicht faulender Leim wird folgendermaßen gewonnen:

Man läßt Tischlerleim in Wasser zergehen, welches in einem Wasserbade so lange erhitzt wird, bis der Leim vollständig gelöst und die Lösung zu einer dickflüssigen Masse verdampft ist. Dann fügt man das gleiche Gewicht von dem angewendeten Leim Glycerin hinzu, rührt um und fährt fort zu erhitzen, um das übergebliebene Wasser zu verdampfen, dann gießt man die Masse in Formen oder auf eine Marmorplatte und läßt sie vollkommen erkalten. Diese Substanz läßt sich zur Anfertigung von Schwärzwalzen für Buchdrucker, zu Stempeln, elastischen Figuren, zum Abformen für die Galvanoplastik verwenden.

Versetzt man eine concentrirte Leimlösung, aus einem guten, vorher mit kaltem Wasser wiederholt ausgewaschenen Leim bereitet, über dem Feuer mit ebenso vielem Zuckerpulver, als die Auflösung im Gewichte Leim enthält, gießt die heiße Auflösung auf eine benetzte Marmorplatte oder Glastafel aus, zerschneidet sie nach dem Gestehen in kleine Tafeln und trocknet diese in mäßiger Temperatur, so erhält man den sogenannten Mundleim, der durch Benetzen mit Speichel im Munde zum Kleben von Papier und dergleichen gebraucht wird.

Die Lösung des Leims wird für sich zu dem Leimanstrich, oder mit Farben gemischt beim Anstreichen der Wände benutzt. Ein wasserdichter Leimanstrich wird erhalten, wenn man 1 Loth gepulverte Galläpfel mit 12 Loth Wasser auf $^2/_3$ Theile einkocht, durch ein Tuch seihet und mit der Lösung einen schon trocken gewordenen mit Farbe vermischten gewöhnlichen Leimanstrich überstreicht, wodurch derselbe fast eben so fest und unauflöslich wie jeder Oelanstrich wird. Der Gerbstoff der Galläpfel wirkt nur auf weichen Leim,

das Bestreichen muß daher in solchem Maße geschehen, daß der untere Leimanstrich gehörig durchweicht wird.

Um Packpapier wasserdicht zu überziehen verwendet man folgende Leimcomposition: Man nehme 24 Loth Alaun und 4 Loth weiße Seife, löse sie in 1 Pfd. Wasser auf, in einem anderen Topf löse man 2 Loth arabisches Gummi und 6 Loth Leim ebenfalls in 1 Pfd. Wasser, mische Alles wohl zusammen, erwärme die Mischung, tauche das zu behandelnde Packpapier hinein und lasse es durch heiße Walzen gehen oder über ausgespannten Bindfaden trocknen.

Flüssiger Leim. Für viele Anwendungen ist es wünschenswerth, eine Leimlösung vorräthig zu haben, um das umständliche Leimkochen zu vermeiden. Eine Lösung von Leim in Wasser allein läßt sich nun weder von der gewünschten Concentration ohne zu gelatiniren erhalten, so daß man das Erwärmen ersparen könnte, noch auch von der nöthigen Haltbarkeit, da eine jede Leimlösung sehr schnell in Fäulniß übergeht. Durch Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure zu einer concentrirten Leimlösung vermeidet man sowohl das Gelatiniren der concentrirten Lösung, als man auch den Leim conservirt, vor Fäulniß bewahrt. Früher verwendete man hauptsächlich Salpetersäure, jetzt mehr Essigsäure, welche auf die Bindekraft des Leims weniger influiren soll, als erstere Säure. Um einen noch in der Kälte flüssigen und zugleich klebenden Leim zu erhalten, vermischt man geschmolzenen Leim mit seinem gleichen Volum Essig und seinem 1/4 Theil Weingeist; um diesen flüssigen Leim haltbarer zu machen, fügt man seiner Lösung etwas Alaunlösung hinzu. Die Lösung bleibt in der Kälte flüssig, hat aber etwas weniger Bindekraft, wie die Lösung eines gewöhnlichen Leims in heißem Wasser.

Nach Balland ist als gutes Verhältniß zur Herstellung eines flüssigen Leims zu empfehlen: 100 Th. Essigsäure und 38 Th. Leim. Bei sehr niedriger Temperatur braucht man etwas mehr Säure zur Erreichung einer passenden Consistenz. Zur Herstellung braucht man nur den gröblich zerkleinerten Leim in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln mit der Essigsäure zu übergießen. Der Leim löst sich in der Essigsäure wie Gummi in Wasser. Die Lösung geht viel rascher vor sich, wenn man das Glas den warmen Sonnenstrahlen aussetzt oder es in lauwarmes Wasser taucht.

Dumoulin löst 2 Pfund guten Leim über gelindem Feuer oder besser im Wasserbade in 1 Liter Wasser; sobald aller Leim zergangen ist, gießt er 200 Gran Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. vorsichtig nach und nach hinzu, wobei durch das Entweichen von Untersalpetersäure ein Aufbrausen stattfindet; der Leim bleibt dadurch nach dem Erkalten flüssig und hält sich selbst in offenen Gefäßen. Unter dem Namen Dampfleim wurde von Leipzig aus ein Leim in Gläsern in Handel gebracht, von dem die bessere Sorte erst beim Hineinstellen des Glases in heißes Wasser flüssig wurde, die geringeren Sorten schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig waren. Nach den Untersuchungen von Huber enthalten sie alle viel Wasser und Salpetersäure, von letzterer die besseren Sorten weniger als die geringeren; er giebt zu ihrer Bereitung folgende Vorschrift:

1) Russischer Dampfleim: 100 Th. guter Leim, 100 bis 110 Th. warmes Wasser und 5,5 bis 6 Th. gewöhnliches Scheidewasser von 1,32 spec. Gewicht.

2) Heller Dampfleim: 100 Th. Leim, 200 Th. Wasser und 12 Th. Scheidewasser von 1,32 spec. Gewicht.

3) Dunkler Dampfleim: 100 Th. Leim, 140 Th. Wasser und 16 Th. Scheidewasser von 1,32 spec. Gewicht.

Der Leim wird in kaltem Wasser erweicht, dann mit der nöthigen Menge warmen Wassers übergossen und ganz gelinde, am besten auf dem Wasserbade erhitzt, bis er sich gelöst hat; unter Umrühren wird dann allmälig das Scheidewasser hinzugesetzt, auch wohl dem besten russischen Dampfleim 6 Th. fein abgeriebenes schwefelsaures Bleioxyd zugemischt, um ihm eine weiße Farbe zu ertheilen.

Aus Pergamentabfällen, sowie alten Handschuhen, Kaninchenbälgen und dergleichen bereitet man mit sehr viel Wasser einen flüssigen, aber auch sehr dünnen Leim, eine Leimlösung, den Pergamentleim, der nicht eingedampft und getrocknet wird, sondern gleich als Lösung, als Zusatz zu Wasserfarben, beim Vergolden von Holzrahmen u. s. w. dient.

Es bleibt uns noch übrig, Einiges über die Verwendung des Abfalles anzuführen, welcher bei der Leimfabrikation erhalten wird, und aus Kalk, fetten Säuren, Haaren und anderen thierischen und erdigen Substanzen besteht. In der Regel werden sie als Dünger entweder unmittelbar auf den Acker gebracht oder bei Anfertigung eines künstlichen Düngers in Fabriken benutzt; nach einem von Mac Dougall angegebenen Verfahren lassen sich aber die Hauptbestandtheile des Abfalles von einander trennen und gesondert verwerthen. Die Abfälle werden in einem Gefäße mit Wasser vermischt und so lange öfter umgerührt, bis das Wasser ganz milchig geworden ist; dieses wird abgelassen, durch neues ersetzt, bis es nach öfterem Umrühren nicht mehr milchig wird, und die vereinigten milchigen Flüssigkeiten hingestellt, damit die die Trübung veranlassende Kalkseife, Verbindungen des Fettes mit Kalk, sich zu Boden setzen. Nachdem das überstehende klare Wasser abgelassen ist, wird die am Boden des Gefäßes befindliche Kalkseife mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei sich der Kalk mit Salzsäure zu leicht in Wasser gelöst bleibendem Chlorcalcium vereinigt, das ausscheidende Fett aber an die Oberfläche der Lösung steigt und hier abgeschöpft werden kann. Die nutzbaren Producte, welche man bei dieser Behandlung der Abfälle erhält, sind also Fett, welches zu Beleuchtungsstoffen verwendet werden kann, und lösliche Kalksalze; außerdem bleiben aber noch knorpelfreie Knochen und Haare zurück, welche erstere auch als Dünger, letztere aber zu mancherlei Zwecken brauchbar sind.

Prüfung des Leims. Die Prüfung des Leims kann entweder auf chemischem Wege durch Ermittlung seines Glutingehalts oder auf mechanischem Wege durch Feststellung seiner Wasserbindekraft (Schattenmann),

der Tragkraft seiner Gallerte (Lipowitz), des Widerstandes, den mit Leim getränkte Gipsstäbchen dem Zerbrechen entgegensetzen (Weidenbusch) geschehen.

Prüfungsmethoden auf chemischem Wege. Gräger bestimmt den Glutingehalt der betreffenden Leimsorten durch Ausfällen mit Tanninlösung, filtrirt, wägt den entstandenen Niederschlag von Leimtannat und berechnet aus dem Gewicht desselben den Glutingehalt, unter der Annahme, daß in 100 Th. Leimtannat 42,74 Th. Glutin und 57,26 Th. Tannin enthalten sind. Gräger erhielt bei der Untersuchung von 10 Leimsorten folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Preis pr. Ctnr. in Thlrn.	11.	9,6.	13.	18.	18.
Wasser	7,31	5,02	10,10	12,25	11,95
Glutin	72,50	70,72	73,18	81,00	73,40
Fremde Stoffe	20,19	24,26	17,72	6,75	14,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Preis pr. Ctnr. in Thlrn.	18.	18.	10.	10.	16.
Wasser	10,24	10,45	7,20	6,27	13,92
Glutin	68,98	68,07	79,26	71,65	70,40
Fremde Stoffe	12,92	13,39	22,54	22,08	7,55
Bleiweiß	7,86	—	—	—	8,13
Bleichromat	—	8,09	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Von Risler-Beurat ist Gräger's Verfahren der Bestimmung des Leimgehalts modificirt; er titrirt mit Gerbsäure in der Weise, daß bei Risler's Leimbestimmung gerade umgekehrt zu verfahren ist, als bei der Müller'schen Gerbsäurebestimmung.

Man stellt sich nach Risler-Beurat zwei Normalflüssigkeiten dar, von denen die eine im Liter genau 10 Grm. reine Gerbsäure, die andere im Liter genau 10 Grm. reine Hausenblase und 20 Grm. Alaun gelöst enthält, und stellt nun durch Titration das Verhältniß fest, in welchem die Gerbsäure durch die Hausenblaselösung, welche Risler als reines Glutin annimmt, ausgefällt wird.

Um einen Leim zu untersuchen, löst man 10 Grm. desselben mit 20 Grm. Alaun in einem Liter Wasser, nöthigenfalls in der Siedhitze auf. Man nimmt dann 10 C.-C. Gerbsäurelösung und gießt unmittelbar 10 C.-C. der Leimlösung hinzu, da man sicher sein kann, daß diese Menge nicht hinreichend ist zur Ausfällung der abgemessenen Tanninmenge, weil kein im Handel vorkommender Leim die Reinheit der Hausenblase hat. Man schüttelt die Mischung stark und fügt, wenn der Niederschlag sich nach einigen Minuten abgesetzt hat, wieder 1 C.-C. Leimlösung hinzu und filtrirt durch ein kleines, naßgemachtes Kattunfilter. Wenn ein Tropfen Leimlösung in der filtrirten Flüssigkeit noch eine Trübung hervorbringt, setzt man abermals 1 C.-C. hinzu und filtrirt wieder durch dasselbe Filter und so fort, bis die filtrirte Flüssigkeit durch die Leimlösung nicht mehr getrübt wird.

Die verbrauchte Cubik-Centimeteranzahl der Leimlösung läßt bei der bekannten Relation der Gerbsäurelösung zu reinem Leim (Hausenblase) auf den Gehalt der Leimsorte an reinem Leim schließen.

Obgleich das wiederholte Filtriren lästig ist und Verluste veranlassen kann, so ist das Verfahren dennoch vollständig brauchbar, wo eine Genauigkeit von 2 bis 3 Proc. ausreichend ist.

Gräger's und Risler-Beurat's Verfahren laden beide den Vorwurf auf sich, daß sie die bindende Kraft und die Güte des Leims rein von seinem Glutingehalt ableiten, während nach Wagner (s. dessen Chem. Technologie) Gallerte und Leim ganz verschiedene Körper sind, letzterer hat Bindekraft, welche der ersteren so ziemlich abgeht, und doch werden beide aus ihren Lösungen durch die gleiche Tanninmenge gefällt. Außerdem ist die Ausfällung des Glutins durch das Tannin keineswegs eine vollständige zu nennen, da beim Eindampfen der mit Tannin ausgefällten Glutinlösungen ein starker Rückstand bleibt, der mit dem charakteristischen Geruch des Leims verbrennt.

Leimprüfung auf mechanischem Wege. — Verfahren von Schattenmann. Dasselbe gründet sich auf die Annahme, daß die vom Leim beim Liegen in Wasser aufgenommene Wassermenge im Verhältniß steht zu seiner Güte. Ein genau gewogenes Stück des zu prüfenden Leims wird in Wasser von 15° genau 24 Stunden lang liegen gelassen, nach dieser Zeit wird die erweichte und zu Gallerte aufgequollene Masse aus dem Wasser herausgenommen, vorsichtig mit Filtrirpapier abgetrocknet und gewogen. Je besser der Leim ist, desto mehr Wasser soll er nach Schattenmann aufnehmen, desto consistenter soll seine Gallerte sein. Ein guter Leim darf ferner beim Aufquellen nicht allein das Wasser nur wenig färben, sondern muß auch eine ziemlich farblose Gallerte geben.

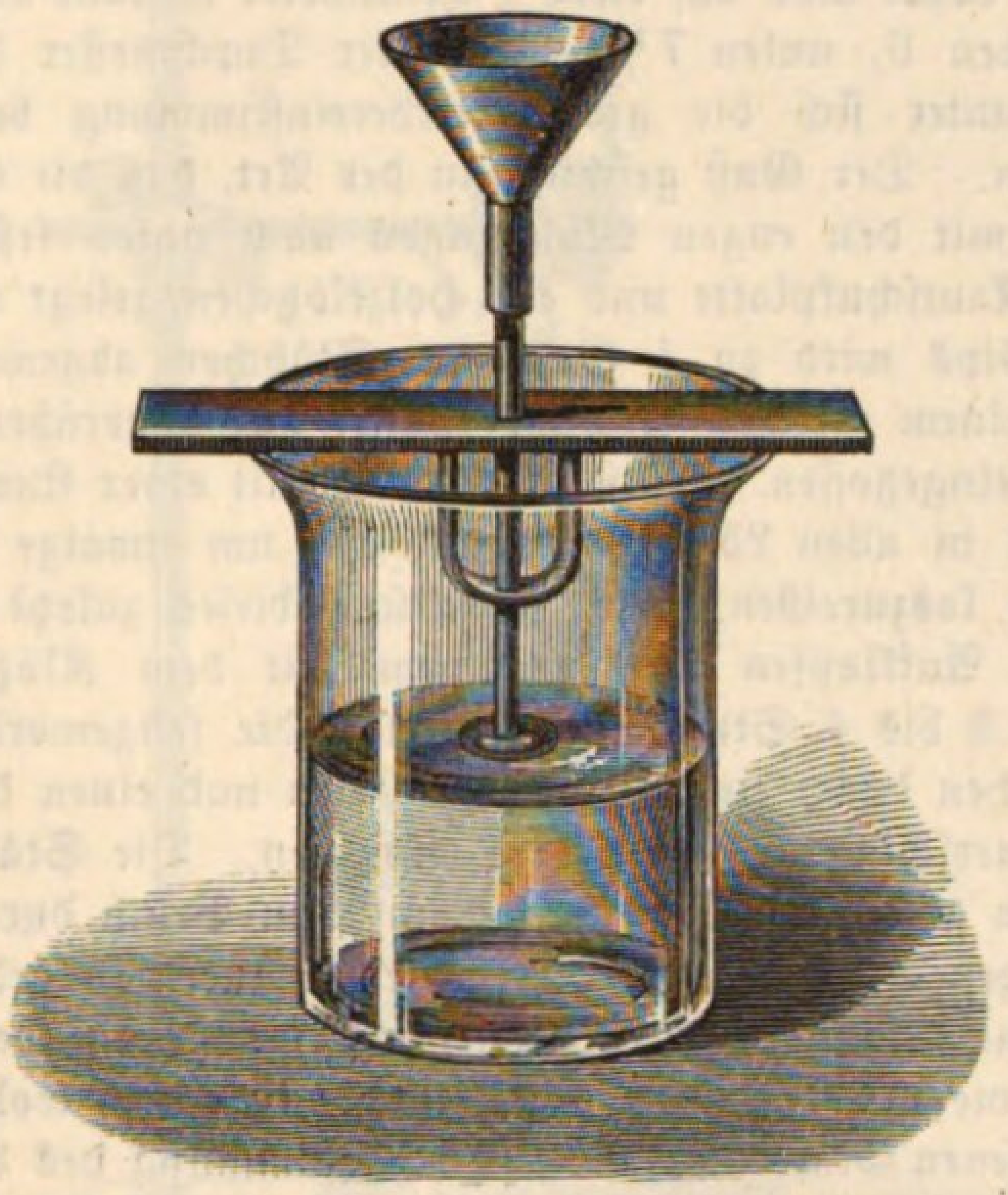
Folgende Zahlen wurden von Schattenmann bei der Prüfung von sieben Leimsorten erhalten:

1 Gewichtsth. Leim	nimmt an Wasser auf:	Die entstandene Gallerte ist:
1) Weißer Knochenleim von Buxweiler	12 bis 13 Th.	ausgezeichnet fest.
2) Hellgelber Knochenleim v. Buxweiler	9 bis 10	weniger fest.
3) wie 1 u. 2 einmal umgeschmolzen	16	weniger fest als vorher.
4) wie 1 u. 2 einmal umgeschmolzen	12	weniger fest als vorher.
5) Gewöhnlicher Hautleim	5 bis 6	weich.
6) Kölner Leim (aus Wildhautabfällen)	3½	sehr fest und gut.
7) Derselbe, 6 Tage eingeweicht	7¼	sehr fest und gut.

Lipowitz schätzt den Werth der Leimsorten nach der Consistenz und Tragkraft ihrer Gallerten. Derselbe schlägt daher vor, 5 Th. des zu prüfenden Leims nach dem Erweichen in kaltem Wasser, in so viel heißem Wasser zu lösen, daß das Gewicht der Lösung 50 Th. beträgt, und läßt diese Lösung bei 18° C. 12 Stunden lang zum Gelatiniren stehen. Die meisten Leimsorten gelatiniren bei diesem Gehalt ihrer Lösung, ist es nicht der Fall, so kann von vornherein auf ihren geringen Gehalt an gelatinirendem Glutin und auf ihre geringe Bindekraft geschlossen werden. Ist der Leim gelatinirt,

so bringt ihn der Verfasser in ein Glas von stets gleicher Weite, setzt auf den Rand desselben ein aus Blech gefertigtes, durch Fig. 1115 dargestelltes Bänkchen, durch dessen Mitte ein Draht leicht auf und nieder beweglich führt, an dessen Ende ein in Napfform gerundetes Blech

Fig. 1115.



von 1,5 Centimeter Durchmesser mit seiner convexen Seite nach außen gelöthet ist. Auf den (zusammen mit dem Blech) 5 Grm. wiegenden Draht wird nun ein ebenfalls 5 Grm. wiegender Trichter gesetzt, welcher bis zu 50 Grm. feines Schrot fassen kann. Je nachdem die Gelatine, auf welcher das Instrument ruht, eine mehr oder weniger dichte ist, wird der Trichter mit einer größeren oder geringeren Menge Schrotkörner beschwert werden müssen, damit das Instrument einsinkt. Aus dem ermittelten Gewicht der gebrauchten Schrotkörner ist der relative Werth des Leims auf seine Bindekraft zu ermessen.

Heinze hat mit diesem Instrument verschiedene vergleichende Versuche angestellt:

Leimsorte.	Zum Einsinken nöthiges Gewicht.	Preis pr. Ctnr.
Breslauer Leim	1740 Grm.	$27^3/_5$ Thlr.
Russischer Leim	1446 „	$23^2/_3$ „
Kölner Leim	1215 „	$22^1/_2$ „
Mühlhauser Leim I......	727 „	$15^1/_2$ „
Nördlinger Leim	724 „	$17^5/_6$ „
Mühlhauser Leim II.....	387,5 „	$13^3/_4$ „

Die Ergebnisse dieser Versuche stehen in einem auffallend richtigen Verhältniß zum Preise der gesammten Leimsorten.

Es würde der Preis pro Centner bei α Grm. Belastung sich annähernd genau zu $\frac{\alpha}{100} + 9{,}75$ Thlr. berechnen.

Nachstehende Tabelle liefert weitere Zahlen und gestattet einen Vergleich mit Schattenmann's Methode des Aufquellens und der quantitativen Bestimmung des Leims durch Gerbsäure.

	Wasserverlust während mehrstündigen Trocknens bei 115 bis 120° C.	100 Th. Leim werden durch Gerbsäure gefällt	Procente Glutin	5 Th. Leim nehmen in 24 Stunden Wasser auf	Eine 10-procentige Leimlösung trägt ein Gewicht von	Preis Thlr.	Bemerkungen.
					Grm.	pr. Pfd.	
1) Beste weiße Blätterhausenblase, 3 Sorten	20 bis 21	74,62	55,69	—	—	4 bis 6	6 verschiedene Sorten Hausenblase zeigten einen übereinstimmenden Gehalt an Wasser und Glutin, alle nahmen in kurzer Zeit ihren vollen Wassergehalt wieder aus der Luft auf.
						pr. Ctnr.	
2) Gelblich durchscheinender Knochenleim, in dünnen Tafeln, leicht löslich........................	13,2	76,2	56,8	40	64	26	Mit aller Sorgfalt selbst bereitet.
3) Hellgelber Leim, ähnlich wie 2 ..	13,0	70,0	52,2	35	60	22	
4) Braunröthlich, spröde im Bruch, löslich.........................	10,0	71,0	52,9	12	gelatinirt nicht	18	Die röthliche Farbe rührte von chromsaurem Kali und einem Zusatz von Säure her.
5) Klar, durchscheinend, mittelbraun	11,0	71,5	53,3	20	20	$17^1/_2$	
6) Braungelber, dicker, schwach durchscheinender Tafelleim	12,5	68,0	50,7	27	15	$16^1/_2$	
7) Hellbraungelber Leim, leicht löslich, vor dem Bruch elastisch....	13,0	66,6	49,7	30	36	21	
8) Hellbernsteingelb, wenig durchscheinend mit Rückstand löslich	9,5	68,5	51,1	33	60	23	Enthält schwefelsaures Bleioxyd.
9) Braun, trübe Lösung	10,0	72,0	53,7	30	50	22	
10) Bernsteingelb, opalisirend, mit Rückstand leicht löslich	9,5	73,0	54,4	35	56	$21^1/_2$	Enthält Bleiweiß.
11) Dunkelbraun, wenig durchsichtig dicke Tafeln, sehr trübe Lösung..	13,5	64,0	47,7	18	23	19	
12) Dunkel hornartig, wenig durchscheinend........................	9,0	72,6	54,2	29	12	$19^1/_2$	Enthält Bleiweiß.
13) Stark durchscheinend, hellbraun, sehr reine Lösung	13,5	70,0	52,2	30	40	18	
14) Durchscheinend, dunkelbraun, rein in der Lösung	15,0	66,0	49,4	25	42	20	

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle zeigen deutlich, daß zwischen dem Procentgehalt des Leims an Glutin und dem Werthfactor, wie er nach dem Lipowitz'schen Verfahren ermittelt ist, nicht der geringste Zusammenhang existirt. Das auffallendste Beispiel ist Leim 3 und 4, von denselben ist bei 3: Procentgehalt an Glutin 52,2, Tragvermögen (in Grm.) 60, bei 4: Procentgehalt an Glutin 52,9, Tragvermögen = 0 (die Lösung gelatinirte gar nicht). Mit dem Tragvermögen steht in den meisten Fällen, nach den Zahlen der vorstehenden Tabelle das Aufnahmevermögen für Wasser in einem nahen Zusammenhang, jedoch auch nicht immer, z. B. bei 6 und 14 (bei 6: Quellvermögen = 27, Tragvermögen 15, bei 14: Quellvermögen = 25, Tragvermögen 42).

Leimprüfung von Weidenbusch. Die chemische Probe ist nach Weidenbusch für die Zwecke der Technik nicht ausreichend, da man keinerlei Garantie hat, daß der an Gerbsäure gebundene Körper auch wirklich der Festigkeit des Leims proportional sei. Ein ähnlicher Mangel haftet der Methode von Schattenmann an, dieselbe ist eigentlich nur für Knochenleim und Gelatine brauchbar, deren Gallerte auch im höchsten Grade der Sättigung mit Wasser eine Festigkeit bewahrt, welche ein Abtrocknen und Wägen ohne Verlust gestattet, während die Gallerte aller Hautleime schon nach 24 Stunden oft so zerfällt, daß ein genaues Abwägen und Abtrocknen nicht mehr möglich ist. Außerdem hält aber die Auffaugungsfähigkeit keineswegs immer mit der Festigkeit Schritt und geringere Leimsorten saugen oft mehr Wasser auf als bessere.

Welcher chemische Weg daher auch immer zur Beurtheilung der Güte des Leims gefunden werden möge, er wird stets der Controle durch das physikalische Mittel der Festigkeitsbestimmung bedürfen.

Nach den älteren Methoden leimte man einfach zwei Stücke Holz an einander und bestimmte das Gewicht, welches zum Zerreißen der Hölzer nöthig war. Es ist jedoch fast unmöglich, Hölzer von stets gleichbleibender Dichtigkeit, Oberfläche, Trockenheit zu finden; außerdem ist aber bekannt, daß die Festigkeit guter Leimsorten größer als die des Holzes ist, so daß sich leicht Holz von Holz trennt und der Zerreißungswerth des Leims nicht ermittelt wird. Auch wenn sich Holz von Leim trennte, wäre ein Vergleich nicht möglich, der, wenn er zu sicheren Resultaten führen soll, eine Trennung des Leims von Leim erfordert. Als eine Substanz von unveränderlicher Dichtigkeit, Oberfläche ꝛc., die überall leicht zu haben ist, erfand Weidenbusch den Gips und gründete darauf folgende Methode.

Der im Handel vorkommende krystallisirte Gips, das Marienglas, wird fein gepulvert, durch ein Sieb, welches auf einen Quadrat-Centimeter circa 324 Löcher hat, abgesiebt und in einem eisernen Schälchen bei 120 bis 150° C. entwässert. Man erhitzt so lange, bis die durch Entweichen des Krystallwassers entstehende wirbelnde Bewegung aufgehört hat, muß aber sorgfältig eine höhere Temperatur als 150° C. vermeiden, da sonst der Gips sich leicht todt brennt. Der erhaltene Gips muß mit Wasser in 5, höchstens 10 Minuten vollkommen erhärtet sein. Aus diesem Gips werden in genau ausgedrehten Speckſteinformen Stäbchen von mathematischer Genauigkeit gegossen, der Speckstein (Lapis speculiaris, Creta hispanica) der Droguisten ist das beste Material für die Formen, da er die Glätte des Metalls mit der Auffaugungsfähigkeit des Thons verbindet. In ein parallelepipedisches Stück des Specksteins bohrt man auf circa 1 Centimeter Abstand Löcher, die oben 6, unten 7½ Millimeter Durchmesser haben und unter sich die größte Uebereinstimmung besitzen müssen. Der Guß geschieht in der Art, daß die Gießform mit den engen Mündungen nach unten fest auf eine Kautschukplatte und ein Holzklötzchen gelegt wird; der Gips wird zu 1 Grm. pr. Stäbchen abgewogen, mit feinem gleichen Gewicht Wasser gut angerührt und rasch eingegossen. Man fährt dann mit einer stumpfen Nadel in allen Löchern auf und ab, um etwaige Luftblasen loszureißen, und unterstützt dieses zuletzt noch durch Aufklopfen der Gießform mit dem Klötzchen. Nach 3 bis 4 Stunden kann man die festgewordenen Stäbchen durch einen Stift von Eisen und einen kurzen Hammerschlag aus der Form entfernen. Die Stäbchen müssen glatt, wie polirt, und auf dem Bruch durchaus homogen erscheinen. Man trocknet sie zuerst in gelinder Wärme, dann über Chlorcalcium, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen, und hebt sie in einem wohlverschlossenen Glase auf. Die Werthbestimmung des Leims beruht nun darauf, daß, wenn die Gipsstäbchen mit Lösungen verschiedener Leime getränkt werden, verschiedene Belastungen nöthig sind, sie zu zersprengen, und daß bei stets gleicher Festigkeit der Gipsstäbchen die erhaltenen Differenzen einen Schluß auf die Festigkeit des Leims erlauben.

Fig. 1116 und 1117 stellt Weidenbusch's Apparat dar, wie er von Desaga in Heidelberg gefertigt wird. Er besteht aus einem Ringe *a* von Messing mit zwei im Durchmesser des Kreises liegenden, tiefen Einschnitten. In diese Einschnitte wird das Gipsstäbchen eingelegt. Der Durchmesser des Kreises ist durch einen Zeiger, welcher darauf rechtwinklig steht, in zwei genau gleiche Theile getheilt, der Ring wird durch einen Stift getragen, der an einem gewöhnlichen Statif aufgesteckt werden kann. Der Apparat wird vervollständigt durch einen Becher von Eisen oder Glas, welcher an drei Schnüren *i* aufgehängt ist und an einem Haken *f*, der unmittelbar an das Gipsstäbchen *k* angehängt wird, an der durch den Zeiger angegebenen Stelle. In den Becher läßt man nun Quecksilber laufen, bis das Gipsstäbchen durch dessen Gewicht gesprengt wird, und ermittelt das Gewicht des gebrauchten Quecksilbers, oder hinreichend genau auch unter Vernachlässigung der Temperatur, sein Volum in Cubikcentimetern. Während des Versuches hängt der Becher mit den drei Interimsfäden *h* an dem Ringe *a*, die ihn auffangen, sobald der Bruch des Gipsstäbchen eingetreten ist. Der Becher ist unten mit einem Quetschhahn zum Entleeren des Quecksilbers versehen, unter ihm befindet sich irgend ein weiteres Gefäß, damit kein Quecksilber verloren gehe. Da die Stücke conisch sind, so ist es von Wichtigkeit, daß sie stets an demselben Punkte der Achse des Conus belastet werden; man zieht sich daher nach irgend einem Maße einen feinen Bleifederstrich um den

Conus und hängt stets genau an dieser Stelle das Häkchen ein.

Zur Prüfung der Widerstandskraft der Leimsorten werden nun die bei 100° C. getrockneten Leime abge-

Fig. 1116.

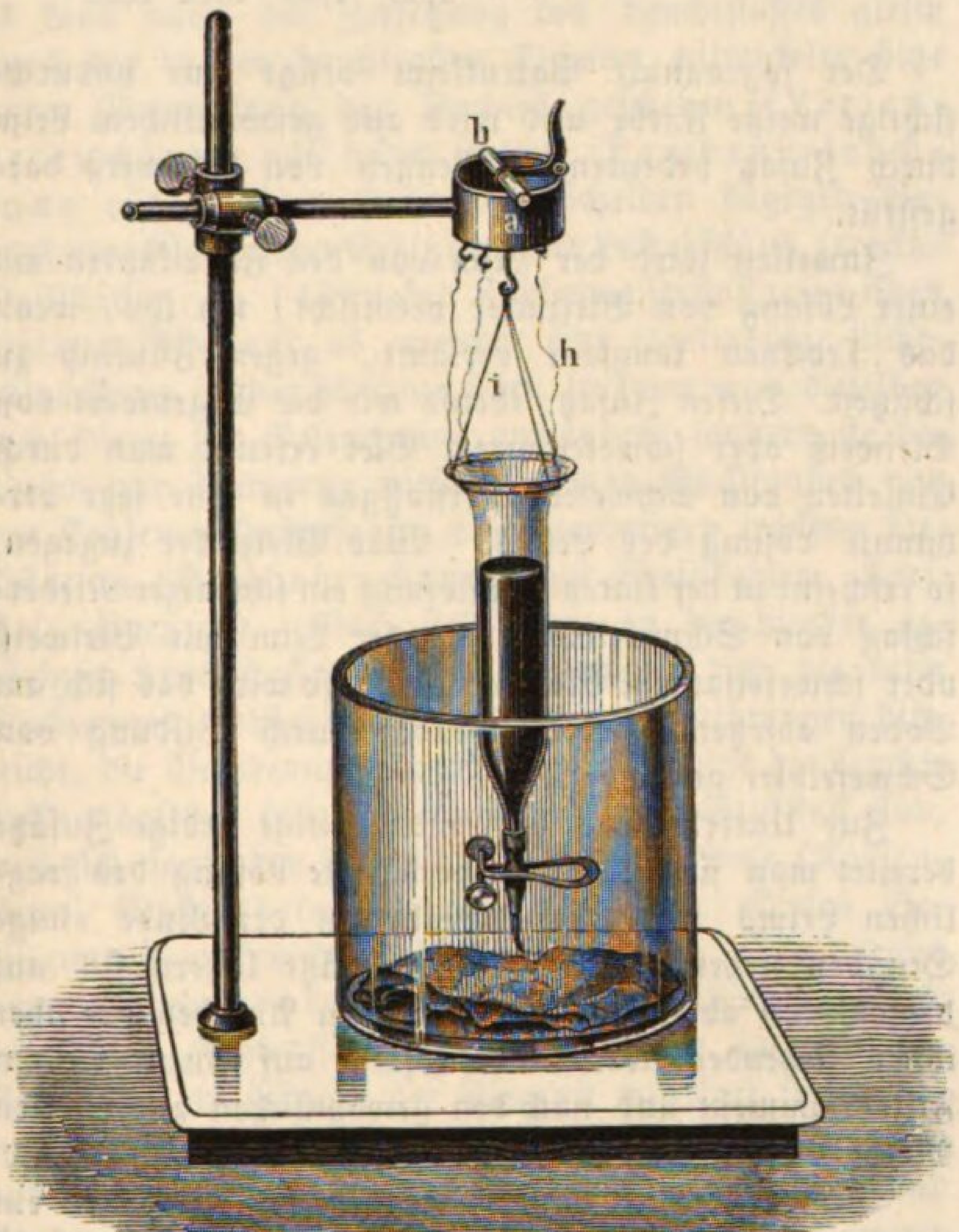
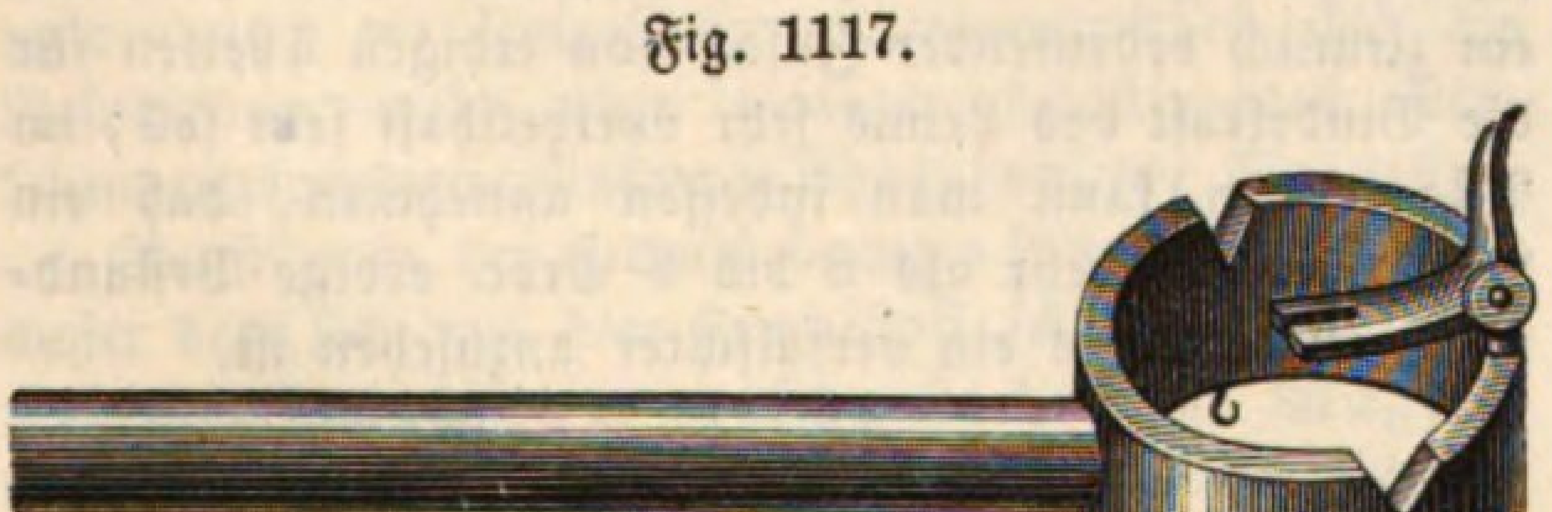


Fig. 1117.



wogen, über Nacht in Wasser gelegt, um sie zum Aufquellen zu bringen, dann in einem ca. 6 Centimeter hohen und 2 Centimeter weiten Gläschen im Wasserbade zur Lösung gebracht und auf der Wage mit Wasser auf eine solche Concentration gebracht, daß die Lösung 10 Proc. des trocknen Leims enthält. Der Auflösung empfiehlt **Weidenbusch** etwa 1 Cubikcentimeter neutrale Indigolösung vorher hinzuzufügen, um das vollständige und gleichmäßige Durchdringen des Gipses mit der Leimlösung besser erkennbar zu machen. Die Gipsstäbchen werden nun in das auf die Temperatur des Wasserbades erwärmte Gläschen in die Leimlösung gestellt und 1 bis 2 Minuten mit derselben in Berührung gelassen, dann auf eine Glasplatte vertical gestellt, bis sie oberflächlich abgetrocknet sind, und zuletzt im Wasserbade getrocknet, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. Zur Ausführung der Probe werden sie auf den Ring *a* des Apparats (Fig. 1116) aufgelegt, der Becher angehängt und durch Einströmenlassen von Quecksilber gesprengt. Man hat beim Einfließen des Quecksilbers wohl darauf zu achten, daß solches stets gleichmäßig und vorsichtig geschehe, indem man den Strahl gegen die Wand des Bechers richtet; überließe man den Strahl dem freien Fall, so würden dadurch erhebliche Differenzen im Abreißungswerth entstehen.

Die zum Zerreißen des Gipsstäbchens benöthigte Menge Quecksilber mißt man in einem getheilten Cylinder, reducirt die gefundene Anzahl Cubikcentimeter durch Multiplication mit 13,5 (dem specifischen Gewicht des Quecksilbers) auf Gramme und addirt zu dieser Zahl das ein für alle Mal ermittelte Gewicht des Bechers.

Zieht man von diesen Zahlen das zum Zersprengen der nicht mit Leimlösung getränkten Gipsstäbchen erforderliche Gewicht in Grammen ab, so erhält man die Zahlen für die Widerstandskraft des Leims in Grammen.

Die Gipsstäbchen saugen unter gleichen Verhältnissen eine sehr constante Menge Leim auf, so daß sie zu vergleichenden Versuchen ohne Weiteres zu benutzen sind. Es hatten z. B. aus einer 10-proc. Leimlösung aufgenommen:

Gewicht des Gipsstäbchens....	1,163	1,135	1,180
Gewicht des Leims	0,620	0,600	0,600
Erfordert C.-C. Quecksilber zum Zerreißen	101	97	96,4

Die Schwankungen in den Zahlen des zum Zerreißen erforderlichen Quecksilbers sind bei dem im Ganzen sehr großen absoluten Gewicht nicht sehr erheblich. Sollten größere Schwankungen vorkommen, so sind sie nach **Weidenbusch** durch die Art der Bruchfläche bedingt; man thut daher wohl, von jeder Leimsorte zu jedem Versuch mehrere Stäbchen zu benutzen, mit der Loupe diejenigen auszusuchen, welche die homogensten Bruchflächen zeigen, und aus ihnen das Mittel zu nehmen.

Die folgende Tabelle enthält das Ergebniß mehrerer vergleichender Bestimmungen nach **Weidenbusch**'s und **Schattenmann**'s Verfahren:

	Preis pr. 100 Pfd. in Gulden.	Verbrauch an Quecksilber in C.-C.	100 Th. Leim saugen Wasser auf:	Preis-Aequivalent.	Festigkeits-Aequivalent.	Aufsaugungs-Aequivalent.
1	42	45	497	107	126	158
2	45	58	635	100	104	125
3	45	61	653	100	100	121
4	43	52	621	105	113	128
5	36	47	788	125	122	100
6	42	48	670	107	120	117
7	30	46	590	151	125	135
8	30	43	—	151	130	—
9	34	35	550	133	150	144
10	192	56	580	—	107	137
11	140	58	508	—	104	156
12	144	51	541	—	100	147

1 Lyoner Leim Ia in großen dicken Tafeln; 2 sog. russisches (aber deutsches) Fabrikat; 3 Kölner Leim aus Köln; 4 Façon Kölner aus Aschaffenburg; 5 Façon Kölner aus Göppingen; 6 Façon Kölner aus Offenbach; 7 Straßburger in dünnen Blättern; 8 Lyoner IIa,

fast schwarz, in kaltem Wasser zerfließlich; 9 Reutlinger in großen dünnen Blättern; 10 Gelatine Ia aus Paris; 11 Gelatine Ia aus Burweiler; 12 Gelatine IIa aus Burweiler.

Die drei letzten Columnen der vorstehenden Tabelle enthalten die aus den Werthfactoren der drei ersten Columnen berechneten Aequivalente, worunter nach chemischem Sprachgebrauch diejenigen Gewichtsmengen von Leim zu verstehen sind, welche, mit Rücksicht auf Preis, Festigkeit und Wasserauffaugungsfähigkeit gleichwerthig sind. Aus den Zahlen der Tabelle folgt evident, daß häufig Auffaugungs- und Festigkeitsäquivalent sehr verschieden sind und daß man aus den Schattenmann'schen Zahlen durchaus keinen Schluß auf die Festigkeit einer Leimsorte wagen darf.

Zwischen der Festigkeit des Leims und seinem specifischen Gewicht im harten oder gelösten Zustande hat Weidenbusch vergeblich Beziehungen gesucht.

Fehlerquellen beim Weidenbusch'schen Leimbestimmungsverfahren liegen in der nicht völligen Gleichartigkeit der Gipsstäbchen, in Unregelmäßigkeiten beim Tränken der Stäbchen mit Leimlösung 2c. und fordern, daß derjenige, welcher Versuche anstellt, mit den Operationen und Cautelen, wie sie bei der chemischen Analyse vorkommen, vertraut ist. Lästig ist beim Apparat die große Menge Quecksilber, mit welcher man arbeiten muß; dieselbe ließe sich nach Weidenbusch verringern, wenn man das Quecksilberquantum durch eine Hebelübersetzung auf das Stäbchen wirken ließe.

Zur Einsehung der Specialitäten der Methode verweisen wir auf die betreffende Abhandlung von Weidenbusch, Dingler's Journ. 152, 204, aus der Vorstehendes entnommen ist.

Prüfung des Leims auf Verfälschungen. Durch Zusatz von verschiedenen Mineralstoffen sucht man zuweilen die Bindekraft des Leims zu erhöhen und verwendet zu diesem Zwecke Bleiweiß, schwefelsaures Bleioxyd, Zinkweiß oder Kreide, die man in der Menge von 4 bis 8 Proc. dem geschmolzenen Leim beimischt. So enthielten z. B. nach Untersuchungen von A. Faißt folgende russische Leimsorten in 100 Th. an fremden Beimengungen:

	I.	II.	III.	IV.
Zinkweiß	1,66	—	—	—
Kreide	2,40	2,92	3,79	2,10
Schwefelsaures Blei	—	4,16	2,35	3,18
	4,06	7,08	6,14	5,28

Der sogenannte Patentleim besitzt eine undurchsichtige weiße Farbe und wird aus gewöhnlichem Leim durch Zusatz bedeutender Mengen von Bleiweiß dargestellt.

Zuweilen wird der Leim von den Fabrikanten mit einer Lösung von Bleizucker vermischt, um ihn, wenn das Trocknen langsam verläuft, gegen Fäulniß zu schützen. Diesen Zusatz, ebenso wie die Gegenwart von Bleiweiß oder schwefelsaurem Blei erkennt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine sehr verdünnte Lösung des Leims. War Bleizucker zugegen, so erscheint in der klaren Leimlösung ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, war der Leim mit Bleiweiß oder schwefelsaurem Blei verfälscht, so wird das sich am Boden absetzende weiße Pulver durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt.

Zur Untersuchung auf anderweitige erdige Zusätze bereitet man sich eine sehr verdünnte Lösung des fraglichen Leims und läßt dieselbe in der Ruhe einige Stunden stehen; die schweren Zusätze lagern sich auf dem Boden ab, lassen sich nach dem Abheben der über ihnen stehenden klaren Leimlösung auf einem kleinen Filter sammeln und nach den gewöhnlichen analytischen Methoden untersuchen.

Wie große Mengen von erdigen Bestandtheilen ein Leim enthalten darf, der als unverfälscht gelten soll, ist schwer zu sagen, da nach dem Urtheile vieler Praktiker ein ziemlich bedeutender Zusatz von erdigen Theilen für die Bindekraft des Leims sehr vortheilhaft sein soll; im Allgemeinen kann man indessen annehmen, daß ein Leim, welcher mehr als 6 bis 8 Proc. erdige Bestandtheile enthält, als ein verfälschter anzusehen ist.

M. Märcker.

Leuchtstoffe.

Leuchtstoffe. — Lichtquellen. Die zur Beleuchtung*) dienenden künstlichen Lichtquellen verdanken ihren Ursprung meist der Verbrennung von in gasförmigen Zustand versetzten festen und flüssigen, stickstoff- und sauerstofffreien oder sauerstoffarmen, kohlenwasserstoffreichen organischen Substanzen, wobei in der entstandenen Flamme (S. 139) sich aus den Kohlenwasserstoffverbindungen Kohlenstoff ausscheidet, dieser ins Glühen versetzt wird und je nach dem Grade des Glühens (S. 153) die Leuchtkraft der Flamme bedingt. Auf letztere influiren wesentlich die Zusammensetzung der aus dem Leuchtstoff entwickelten Kohlenwasserstoffgase — namentlich hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den zur Beleuchtung erforderlichen Kohlenstoff in genügender Menge auszuscheiden — und die Menge der zugeführten Verbrennungsluft. Sind die Gase zu kohlenstoffarm oder wird zu viel Luft zur Flamme zugeführt, so scheidet sich zu wenig glühender Kohlenstoff ab und die Leuchtkraft der Flamme nimmt ab; tritt zu wenig Luft zu oder sind die Gase zu kohlenstoffreich, so sondert sich zu viel

*) Literatur über Beleuchtung: Bolley, Beleuchtungswesen, Braunschweig 1862; Knapp, Chem. Technol. Bd. I. 1865; Schmidt, Beleuchtung, Weimar 1856; Liebig's Handwörterbuch d. Chemie, Art. Beleuchtung, Kerzen 2c.; Prechtl, Technol. Encyklop. nebst Suppl. v. Karmarsch; Wagner's Technologie Bd. 5; Wagner's Jahresber. d. chem. Technologie; Karmarsch und Heeren, Technisches Wörterbuch, 1856.

Kohlenstoff ab und die trübwerdende Flamme rußt (schwalgt). Manche Leuchtstoffe haben nun gerade eine solche Zusammensetzung, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes in ein zur Beleuchtung geeignetes Gasgemisch übergehen (manche feste und flüssige Fette) und es kann dann die Zersetzung des Leuchtstoffes gleich durch die in der leuchtenden Flamme entwickelte Hitze unter Vermittlung des Dochtes geschehen (Kerzenbeleuchtung mit festen Fetten, Lampenbeleuchtung mit flüssigen Fetten). Scheiden dagegen Beleuchtungsstoffe beim Erhitzen unter Luftabschluß (trockne Destillation, S. 143) neben Kohlenwasserstoffgasen einen kohligen Rückstand ab, welcher eine regelmäßige Lichtentwicklung in der Flamme stört, so kann man dieselben nicht direct zur Beleuchtung anwenden, sondern sie bedürfen zur Trennung dieses kohligen Rückstandes von den Kohlenwasserstoffgasen einer vorherigen trocknen Destillation (Gasbeleuchtung mit Steinkohlen, Torf, Holz, Harz ꝛc.). Noch stellt man an die hierher gehörigen Leuchtstoffe die Bedingungen, daß die beim Verbrennen entstehende Wärme zum Fortbrennen hinreicht, die Verbrennungsproducte flüchtig und die Leuchtstoffe möglichst frei von Sauerstoff und Stickstoff sind, weil sich sonst der Leuchtkraft schadende Gase (Kohlensäure, Stickgas) im Gasgemisch finden. Diesen Bedingungen entsprechen obige Leuchtstoffe. Der daraus ununterbrochen in der Flamme erzeugte und weißglühend gewordene Kohlenstoff verbrennt immer im nächsten Augenblick, im Saume der Flamme mit Luft in Berührung, zu Kohlenoxydgas und Kohlensäure und wird so aus der Flamme geschafft. Phosphor, Magnesium und Zink verbrennen auch mit einer intensiv weißen Flamme, geben aber zum Unterschied von Kohlenstoff ein festes, pulveriges, die Umgebung verunreinigendes und die Respiration mehr oder weniger belästigendes Verbrennungsproduct (Zinkoxyd, Phosphorsäure, Magnesia).

Sonstige in der Technik benutzte Lichtquellen bieten, außer dem sich aus dem Leuchtstoff selbst entwickelnden Kohlenstoff, das galvanische Licht, das Magnesiumlicht und gewisse sehr feuerbeständige Körper, welche man in einer für sich wenig leuchtenden, aber sehr heißen Flamme (z. B. Knallgas, S. 409) in lebhaftes Glühen bringt (Drumond's Kalklicht, S. 410, Gillard's Platinlicht).

Natur der Flamme*). Wie bereits (S. 139) bemerkt, nennt man Flamme den Ort, wo Gas brennt. Die Entwicklung desselben findet entweder durch einen besonderen Destillationsproceß (Leuchtgas) oder auf die Weise Statt, daß der mit dem festen oder flüssigen Leuchtstoff in Verbindung stehende, aus Bündeln von Baumwollenfasern zusammengesetzte Docht vermöge seiner Capillarität flüssiges Fett auffaugt, welches beim Anzünden des Dochtes in Kohlenwasserstoffgase zerlegt wird, die sich alsdann entzünden, Flamme bilden und vermöge ihre Hitze die fortdauernde Vergasung des Fettes bewirken. Bei festen Fetten muß die strahlende Hitze der Flamme des entzündeten Kerzendochtes zunächst das Fett schmelzen, dann erst wird dasselbe flüssig aufgesogen und vergast, worauf die strahlende Hitze der größer gewordenen Flamme eine kesselförmige Vertiefung um den Docht herum ausschmilzt, welche als Reservoir für das flüssige Fett dient. Der Docht trägt durch Verbrennung direct nichts zur Lichtentwicklung bei und könnte aus capillaren Mineralkörpern, feinen Glasröhren ꝛc. bestehen; wegen größerer Wärmeleitung würden letztere aber das Fett zu sehr um den Docht herum wegschmelzen. Das anfangs kleine wenig leuchtende Dochtflämmchen, in welchem bei dem reichlichen Luftzutritt der Kohlenstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas verbrennt, nimmt allmälig an Größe und Leuchtkraft mit fortschreitender Fettzersetzung bis zu einer gewissen Grenze zu.

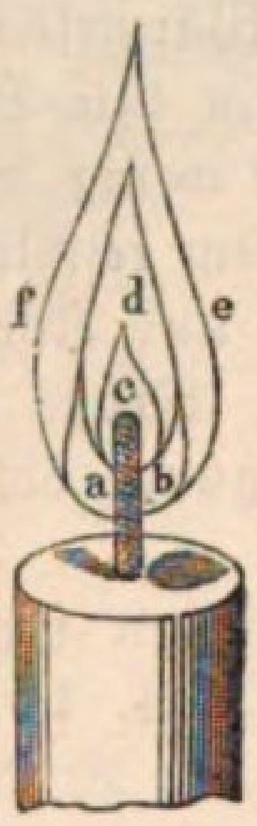
Bei Temperaturen über 250° C. zersetzen sich die Fette in ihre näheren Bestandtheile (II. 1024. 1096), diese bei steigender Temperatur wieder in Producte höherer Ordnung und letztere dann in solche niedriger Ordnung, in gas- und dampfförmige Kohlenwasserstoffe von verschiedener Zusammensetzung, namentlich in Grubengas, C_2H_4, und schweres Kohlenwasserstoffgas (Elayl), C_4H_4, sowie wechselnde Mengen von Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Stickstoff und dampfförmige unvollkommen vergaste Substanzen. Während Grubengas mit 3 Gewichtstheilen Kohlenstoff auf 1 Th. Wasserstoff (und ähnlich Wasserstoff und Kohlenoxydgas) ohne stark leuchtende Flamme verbrennt und beim Erhitzen keinen Kohlenstoff abscheidet, so geben Verbindungen von nahezu 1 Th. Wasserstoff und 6 Th. Kohlenstoff (Elayl, Paraffin, Wachs, Stearinsäure) bei ruhiger Luft eine gut leuchtende nicht rußende Flamme. Das Elayl zerfällt nämlich beim Erhitzen in Sumpf- oder Wasserstoffgas und Kohlenstoff, sowie in kohlenstoffreiche, theerartige Substanzen, je nach der angewendeten Temperatur, im Gegensatz zu Grubengas. Wachs, Wallrath und Stearinsäure geben ein helleres Licht als das oleinhaltige Talg, weil sie weniger Sauerstoff enthalten. Terpentinöl mit 7,5 Th., Benzol mit 12 Th. und Naphtalin mit 15 Th. Kohlenstoff auf 1 Th. Wasserstoff rußen sämmtlich in gewöhnlicher Luft, und zwar um so stärker, je kohlenstoffreicher sie sind, wenn man nicht künstlichen Luftzug durch Glascylinder hervorbringt oder wasserstoffreichere Substanzen (z. B. Weingeist zu Terpentinöl) hinzumischt. Führt man zu viel Luft zu, mischt dieselbe etwa mit dem Leuchtgas vor dem Verbrennen, so verbrennt zu viel ausgeschiedener glühender Kohlenstoff, die Flamme wird weniger leuchtend als heiß und ist als Heizmaterial verwendbar (S. 401). Unverbrennbare Gase und Dämpfe (Stickstoff, Wassergas ꝛc.) dem Leuchtgas beigemengt, vermindern ebenfalls dessen Leuchtkraft wegen größerer Entfernung der glühenden Theile von einander.

Die aus dem Leuchtstoff entwickelten obigen Gase steigen nun vom Dochte aus aufwärts, während von allen Seiten Luft zutritt und sowohl von unten als seitlich in das heiße Gasgemisch einzudringen strebt. Da die von unten zuströmende weniger Widerstand

*) Frankland in Erdmann's Journ. 89, 156; Karsten ebend. 84, 290; Volger in Poggend. Ann. 72, 82; Hiltgard in Ann. d. Chem. u. Pharm. 92, 129; Lunge ebend. 112, 205; Landolt in Poggend. Ann. 99, 389; Morren in Liebig's Jahresber. 1865, S. 123.

findet, als die seitlich zugeführte, so mischt sie sich am Fuße vollständiger mit den Kohlenwasserstoffgasen, diese verbrennen hier ohne Ausscheidung von leuchtendem Kohlenstoff zu Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd und letzteres brennt bei der hier herrschenden niedrigeren Temperatur mit blauer Flamme, daher die am Fuße der Flamme zu beobachtende blaue Hülle *ab* (Fig. 1118). Die seitlich zutretende Luft sucht nach den Gesetzen der Diffusion den Gasstrom von außen nach innen zu durchdringen. Am Saume der Flamme findet zunächst in der noch sauerstoffreichen Luft eine lebhafte Verbrennung des Sumpfgases und des aus dem Elayl entstandenen, aus dem Innern der Flamme hervortretenden Wasserstoffs und glühenden Kohlenstoffs zu Wasser, Kohlensäure und auch wohl Kohlenoxydgas Statt, welches letztere bei der durch die von unten aufsteigenden heißen Verbrennungsproducte erzeugten höheren Temperatur nicht mehr mit blauer, sondern mit gelbrother Farbe verbrennt. Da die Verbrennungsproducte sämmtlich flüchtig sind, so besitzt der Mantel der Flamme (Schleier) *fe* nur wenig Leuchtkraft und ist kaum sichtbar. Die darin erzeugte bedeutende Hitze wirkt aber auf das im Innern befindliche Elayl in obiger Weise zerlegend ein, es scheidet sich daraus Kohlenstoff ab, dieser wird durch die nach dem Innern eindringende, allerdings immer sauerstoffärmer werdende Luft zum Theil verbrannt, zum Theil aber durch die dabei erzeugte Hitze ins Glühen versetzt und hier befindet sich demnach der hellleuchtende Theil *d* der Flamme. Dieser umgiebt unmittelbar um und über dem Dochte einen dunkeln durchsichtigen Raum *c*, welcher die noch unverbrannten Gase enthält, zu denen der Sauerstoff der Luft auf seinem Durchgange durch die Flamme nicht mehr gelangen konnte. wohl aber findet sich im Raum *d* ein bedeutender Theil des Stickstoffs der Verbrennungsluft, wie analytische Untersuchungen von Hiltgard und Landolt ergeben haben. Bei regelmäßigem Gange der Verbrennung erzeugen sich also ununterbrochen aus dem Leuchtstoff brennbare Gase, welche unter Ausscheidung von glühendem Kohlenstoff in dem hellleuchtenden Theile der Flamme theilweise, im nicht leuchtenden Raum derselben vollständig zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser verbrannt werden, indem der glühende Kohlenstoff durch den aufsteigenden Gasstrom in den Flammenmantel fortgerissen wird.

Fig. 1118.



Nach Vorstehendem hat die Flamme ihren oxydirenden Theil im Saum, den reducirenden in der starkleuchtenden Zone; die Wirkung dieser Theile kann durch Anwendung des Löthrohrs (S. 398) verstärkt werden.

Von der Färbung der Flamme war bereits (S. 140) die Rede, und ihre Gestalt steht im genauen Zusammenhange mit den obigen chemischen Vorgängen. Am Fuße der Flamme, wo sich noch wenig Gas erzeugt und verzehrt wird, hat dieselbe weniger Umfang, als im Niveau des Dochtrandes, wo die Gasentwicklung ihr Maximum erreicht hat. Nach der Spitze hin nimmt der Querschnitt immer mehr und mehr mit der fortschreitenden Verzehrung der brennbaren Bestandtheile und der Beimengung der Verbrennungsproducte ab. Bei einem runden Dochte, wo die entwickelten Gase einen kreisförmigen Querschnitt annehmen müssen, erscheint demnach die Flamme als Kegel mit abgerundetem Fuß, anders bei einem platten Dochte.

Nach Frankland's Untersuchungen wird durch Verminderung des Luftdrucks weder die Vollständigkeit der Verbrennung und die Temperatur der Flamme, noch der Aufwand an Leuchtstoff verändert, dagegen nimmt der leuchtende Theil der Flamme ab und der nichtleuchtende blaue zu, indem sich die dünnere Luft wahrscheinlich vor der Verbrennung inniger mit den Gasen mischt und dadurch eine mindere Ausscheidung des mehr verbrennenden Kohlenstoffs stattfindet.

Bläst man eine Kerzenflamme aus und erniedrigt dadurch die Temperatur so weit, daß das in der Dochtspitze enthaltene Fett noch zersetzt wird, aber keine Verbrennung der Destillationsproducte stattfinden kann, so entwickelt sich als Zersetzungsproduct des Glycerins höchst unangenehm riechendes, Augen und Lungen angreifendes Acroleïn (II. 1032. 1413), und zwar mehr bei Unschlitt-, als bei anderen Kerzen.

Die Versuche, die Temperaturen in den einzelnen Flammentheilen durch Experimente oder durch Berechnung zu finden, haben zu keinen übereinstimmenden Resultaten geführt (Poggend. Handwörterb. 1858, Bd. 2, S. 789).

Classification der Leuchtstoffe. Die Leuchtstoffe sind organischen Ursprungs, reich an Kohlenwasserstoff und möglichst arm an Sauerstoff und Stickstoff und finden sich im Thier-, Pflanzen- und Steinreich fest oder flüssig. Bald sind dieselben ohne Weiteres zur Beleuchtung geeignet oder bedürfen nur noch einer Reinigung (Talg, Wachs, Wallrath, Erdöl, Pflanzenöle 2c.), bald müssen sie durch chemische Zersetzungsprocesse im festen (Stearinsäure, Paraffin), flüssigen (Mineralöle, als Solaröl, Paraffinöl 2c.) oder gasförmigen Zustande (Leuchtgas) von begleitenden Stoffen abgeschieden werden.

Die Leuchtstoffe und darnach die Beleuchtungsarten lassen sich wie folgt eintheilen:

I. Feste Leuchtstoffe.

A. Mit gasförmigen Verbrennungsproducten und glühendem Kohlenstoff in der Flamme. Kerzenbeleuchtung.

1) Talg.
2) Stearin- und Palmitinsäure, resp. aus Talg und Palmöl abgeschieden, und die ähnliche Elaidin- und Fett- oder Sebacylsäure, erstere aus Oelsäure, letztere aus Oelsäure oder Ricinusöl erhalten.
3) Wachs aus dem Thier- und Pflanzenreich.
4) Wallrath aus dem Thierreich.
5) Paraffin, dargestellt durch fractionirte Destillation von Petroleum (und dann Belmontin genannt), von Ozokerit (Erdwachs) und von Theer hauptsächlich aus Steinkohlen, Braunkohlen, Torf und bituminösen Schiefern,

zu welchen letzteren die in der Steinkohlenformation vorkommende Torbane- oder Boghead-kohle in Schottland zu rechnen.

B. Mit festen Verbrennungsproducten. Magnesiumlicht.

II. Flüssige Leuchtstoffe (Oele). Lampenbeleuchtung.

A. Oele aus dem Pflanzenreich.

1) Fette, nicht flüchtige Oele. Rüb- oder Rapsöl, Baumöl ꝛc.

2) Flüchtige Oele, Camphin (rectificirtes Terpentinöl), Pinolin (gereinigtes Kienöl).

B. Flüssige Fette aus dem Thierreich. Thran.

C. Flüchtige Oele aus dem Mineralreich (Mineralöle).

1) Auf Lampen mit Docht angewendet.

a) Natürlich vorkommende Oele. Rohes Petroleum (Erdöl).

b) Leichte Theeröle, durch fractionirte Destillation von Theer aus Torf, Braunkohle, bituminösen Schiefern, Bergwachs ꝛc. gewonnen, gereinigt und je nach dem specifischen Gewichte und dem Grade der Flüchtigkeit mit verschiedenen Namen benannt, und zwar die bei niedrigerer Destillationstemperatur erhaltenen flüchtigeren Producte mit Photogen, Hydrocarbür, Schieferöl, Benzin, Kohlennaphtha, die dann folgenden mit Solaröl.

c) Destillationsproducte von rohem Petroleum, je nach dem Grade der Flüchtigkeit und dem specifischen Gewicht bezeichnet mit Petroleumäther (Ligroine), Photogen und Solaröl.

2) Auf Lampen ohne Docht (Gas-, Dunst- oder Dampflampen) angewendet.

a) Durch Erwärmen des flüchtigen Leuchtstoffs mittelst der Flamme oder des heißen Brenners und Mischen des Dampfes mit Luft (Lampen von Beale und Buffon-Dumorier).

b) Durch Eintreten comprimirter Luft in den kalten Brennstoff (Herzog's Hydrocarbür-Lunar-Gaslampe).

III. Gasförmige Leuchtstoffe.

A. Erglühen von Kohlenstoff in der Flamme.

1) Leuchtgas aus Brennmaterialien (Steinkohlen, Braunkohlen, Torf und Holz).

2) Leuchtgas aus sonstigen Stoffen (Fetten, Theer, Mineralölen, Harz, Melasse, Seifenwasser ꝛc.).

3) Wassergas, durch Einwirkung der durch Zersetzung von Wasser mittelst glühender Kohlen gebildeten Gase auf in gewöhnlicher Weise destillirendes Gasmaterial (Steinkohle, Holz, Harz ꝛc.) gebildet.

B. Erglühen von außen zugeführter fester Körper in der Flamme.

1) Kalk, Knallgasflamme mit Kalk (Drumond's Kalklicht).

2) Knallgasflamme mit Platindraht (Gillard's Licht).

IV. Elektrische Beleuchtung.

I. Kerzenbeleuchtung.

Geschichtliches. In der heiligen Schrift (im dritten Buch Moses) finden sich Andeutungen, daß man während der Abwesenheit des Tageslichtes dieses durch künstliches Licht von mit Oliven- oder Baumöl gespeisten Lampen ersetzte; Kerzen scheinen bei den alten Juden noch nicht im Gebrauche gewesen zu sein. Nach den Berichten von Plinius und Livius bedienten sich die Römer mit Pech oder Wachs getränkter Flachsschnüre, später in Pech getauchter und mit Wachs überzogener Streifen von Papiergras oder Binsen. Fettgetränktes Mark von Schilfrohren wurde damals als Nachtlicht neben den Leichen aufgestellt. Die erste Verfertigung von Kerzen in jetzigem Sinne soll nach manchen Angaben zur Zeit der Christenverfolgung von Seiten der römischen Kaiser stattgefunden haben, und diese Annahme wird noch mehr durch die Sitte bestätigt, daß die Römer seit jener Zeit bei allen kirchlichen Ceremonien Kerzenlicht zu brennen pflegten. Apulejus, gegen das Ende des zweiten Jahrhunderts, unterscheidet schon Wachs- und Talgkerzen als Cerei und Sebacei, welche letzteren aber erst mit Anfang des neunten Jahrhunderts den Kienspan verdrängt zu haben scheinen. Beckmann berichtet in seiner Geschichte der Erfindungen nach Eusebius, daß der etwa zu Anfang des vierten Jahrhunderts regierende Kaiser Constantin die Beleuchtung der Stadt Byzanz am Christabend mit Lampen und Wachskerzen veranstaltet habe. Fosbrook erwähnt, daß im Mittelalter Wachskerzen und Wachsfackeln aus Dochten von gedrehtem Werg bereitet wurden, welche bis 5 Pfd. wogen und in Formen (longitudines) gegossen wurden. Wachskerzen von bestimmter Länge und Dicke dienten neben der Sanduhr zur ungefähren Zeitbestimmung, indem man sich nach ihrer Brenndauer richtete. Erst durch den Cultus der katholischen Kirche gewann der Verbrauch an Wachskerzen eine ungemeine Ausdehnung, welcher durch Verbreitung des Protestantismus zwar wieder abnahm, aber durch den Luxus der Höfe, namentlich im 18. Jahrhundert, reichlich ersetzt wurde. Ein wohlfeileres und bequemeres Kerzenlicht erhielt man erst im 15. Jahrhundert durch allgemeinere Anwendung von Talg und anderen thierischen Fetten. Anfangs wurden die Talgkerzen mit baumwollenem Docht gezogen, seit Anfang dieses Jahrhunderts gegossen. Ein vollkommneres Material stellte man später aus dem weichen und laufenden Talg in Gestalt von festerer Stearinsäure *) dar, nachdem 1779 Scheele das Glycerin entdeckt, Berthollet auf die Verseifung der Alkalien durch Fette hingewiesen und Braconot entdeckt, daß die Fettsubstanzen aus einem festen (Stearin) und einem flüssigen Stoff (Olein) bestehen, wozu später noch das Palmitin gekommen ist (II. 1024). Chevreul wies 1822 weiter nach, daß diese Substanzen fette Säuren (hauptsächlich Stearin-, Palmitin- und Oleinsäure) an eine gemeinschaftliche Base (Glycerin) gebunden enthalten, lehrte die ersteren isoliren (II. 1024) und nahm mit Gay-Lussac 1825 ein Patent auf Anfertigung

*) Hofmann, Londoner Ausstellungsbericht Bd. 3, S. 488; Wagner's Jahresber. 1855, S. 398; 1857, S. 453.

von Kerzen aus den fetten Säuren. Wegen Complicirtheit der Darstellungsmethode derselben (durch Verseifen der Fette mittelst Alkalien und Zersetzung der Seife durch Salzsäure) und Mangels an geeigneten Dochten, die den Talgkerzen entlehnt waren, brachte das Patent seinen Trägern keine Früchte und es gewann erst die neue Industrie eine immer größere Ausdehnung, nachdem Cambacères geflochtene und gedrehte Dochte — welche ihre Spitze aus der Flamme halten und dabei schnell verglimmen — erfunden und de Milly 1831 die billigere Verseifung der Fette durch Kalk und die Zersetzung des dabei gebildeten fettsauren Kalks durch Schwefelsäure gelehrt. Uebelstände blieben noch die Krystallisation der Stearinsäure beim Gießen und das leichte Zerfressen des Dochtes durch die in der Stearinsäure zurückbleibende Schwefelsäure. Durch Behandlung des Dochtes mit borsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Ammoniak beseitigte de Milly letzteren Uebelstand, während man dem ersteren wirksam entgegentrat durch Zusatz von etwas Wachs (früher von arseniger Säure) zur Stearinsäure oder noch gewöhnlicher durch Erkaltenlassen der geschmolzenen Säure unter Umrühren bis nahe zum Erstarrungspunkte, bevor man sie in die bis beinahe auf den Schmelzpunkt der Säure erhitzten Formen gießt, wobei eine breiige, nicht mehr krystallisirende Masse entsteht. Von de Milly rührt auch die Dampfheizung, die Einführung der hydraulischen Presse bei der Stearinsäurebereitung und das Gießen der Stearinkerzen statt des Ziehens her.

In neuerer Zeit hat die Stearinsäurefabrikation eine wesentliche Verbesserung erfahren durch das Verseifen der Fette mit Schwefelsäure und nachherige Reinigung der abgeschiedenen Fettsäuren durch Destillation. Die erste Idee hierzu, von dem Berliner Akademiker Achard (1777) herrührend, liegt auch in der Arbeit von Chevreul. Lefevre (Erdmann's Journ. für ökonom. Chemie 6, 257) vervollständigte sie um 1829, später aber besonders erst Fremy (Erdmann's Journ. für prakt. Chemie 12, 385); Gwynne und Clark nahmen im Jahre 1840, Dubrunfaut 1841 ein Patent zur Verwerthung dieser Idee in der Praxis, welches jedoch wegen bedeutender Schwierigkeiten der Operationen im Großen nicht zur vortheilhaften praktischen Anwendung gekommen ist. Erst Jones und Wilson gelang es 1842, die Fabrikationsmethode durch Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Destillation, worauf schon 1838 Duffard ein Patent erhalten, in die Praxis einzuführen. Tilghmann, Bertholet und Melsens lehrten 1854 die Zerlegung der Fette in Glycerin und Fettsäure durch mittelst Hochdrucks erhitztes Wasser allein.

Später als Stearinsäure wurden Wallrath und Paraffin*) in die Kerzenfabrikation eingeführt.

Das Paraffin, von Stearinsäure, Wallrath und Wachs durch die alabasterne Transparenz und das schöne blendend weiße Licht ausgezeichnet, 1830 von Reichenbach*) unter den Producten der Holzdestillation gefunden und wegen seiner schwachen Verwandtschaften von parum und affinitas so benannt, blieb längere Zeit ohne allgemeinere Anwendung in der Industrie, weil die Ausbeute davon bei der trocknen Destillation nur gering war und die Reinigung des Productes nicht gehörig verstanden wurde. So wurden die auf der Pariser Industrieausstellung 1839 von Selligue**) ausgestellten Mineralwachskerzen aus bituminösen Schiefern von Autun als von schmutzigem Ansehen geschildert. Erst seit 1850 gelang es, das Paraffin neben Mineralölen aus dem Theer von Steinkohlen, Torf, bituminösen Schiefern ꝛc. fabrikmäßig darzustellen, und zwar errichtete die erste Fabrik James Young in Manchester, worauf alsbald solche Fabriken auch in Deutschland entstanden, welche, z. B. in der preußischen Provinz Sachsen, das Ausgezeichnetste leisten***). Neuerdings ist der Mineralöl- und Paraffindarstellung aus Theer eine Concurrenz in der natürlichen Naphtha (vom griechischen νάφϑας, Erdöl) oder Petroleum erwachsen, aus welchem man z. B. in London große Mengen von Paraffin unter dem Namen Belmontin (von der im Belmont-Quartier in London liegenden Fabrik so genannt) darstellt. Im Uebrigen sind im Steinreiche, z. B. in der Moldau, in Galizien, Niederösterreich, Frankreich, England ꝛc. vorkommende paraffinreiche Substanzen (Ozokerit, Berg- oder Erdwachs, fossiles Paraffin) schon vor Bereitung des Paraffins aus Theer und Petroleum, z. B. in der Moldau, zu Kerzen benutzt†).

Kerzendochte. Von dem Vorgange beim Anzünden und Fortbrennen einer Kerze war bereits (S. 1298) die Rede. Auf den regelmäßigen Verlauf dieser Verbrennung übt neben der Beschaffenheit des Leuchtmaterials und der Luftzuführung hauptsächlich der Docht einen Einfluß, und zwar:

1) Das Material zum Docht. Dieses besteht fast allgemein aus geflochtenen oder gedrehten Baumwollenfäden, seltener aus Flachs und Hanf, welche sich bei minder wolliger Beschaffenheit und größerer Dickwandigkeit zu einem Faden weniger leicht binden lassen, als die röhrenförmigen Fasern der Baumwolle. Diese gestatten auch ein unbehinderteres Aufsteigen der Fettsubstanz vermöge der Capillarität und sind schlechte Wärmeleiter. Das Garn muß gleichförmig dick und rein gesponnen sein, damit von dem gleich dicken Dochte keine uneingesponnenen Fäden (Räuber, Reiber) oder Knoten abstehen, welche ein Triefen der Kerzen herbeiführen. Eiweißhaltige Stoffe (Haare, Wolle, Seide, sonstige thierische Fäden) erhalten beim Erhitzen kohlenstoffhaltige Auswüchse. Werden die capillaren Dochtcanäle durch aus den Dochtfasern oder aus dem nicht rückstandslos sich verflüchtigenden Leuchtmaterial her-

*) Geschichtliches über die Paraffinindustrie: Wagner's Jahresber. 1855, S. 413; Tomlinson in Bullet. de la soc. d'encour. 1864, p. 277; Bohl in Dingler's Journ. 162, 376.

*) Erdmann's Journ. f. ökonom. Chem. 8, 445; Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 63, 63.

**) v. Hermann, Die Industrieausstellung zu Paris im Jahre 1839. Nürnberg 1840, S. 147.

***) Wagner's Jahresber. 1862, S. 689.

†) Hausmann's Mineralogie. Göttingen 1847, S. 1492. (Ozokerit von ὄζω, rieche, und κηρός, Wachs.)

rührende Kohleausscheidung verstopft, so wird die Regelmäßigkeit der Verbrennung sehr beeinträchtigt.

2) Die Anfertigungsweise der Dochte. Man unterscheidet gedrehte Dochte mit nach der Schraubenlinie neben einander liegenden Fäden, und zopfartig gewöhnlich aus drei Schnüren geflochtene mit sich mehr oder weniger kreuzenden Fadenbündeln. Aus später anzuführenden Gründen wendet man für die Stearin-, Wallrath- und Paraffinkerzen dicht geflochtene dünne Dochte an, für Talgkerzen meist gedrehte oder sehr locker geflochtene, für Wachs gedrehte und dicht geflochtene.

Geflochtene dünne Dochte, von Cambacères erfunden, drehen sich vermöge der Spannung der Fäden in der Flamme los, neigen sich aus derselben heraus und verbrennen am Saume derselben, indem die Verbrennung gleichen Schritt mit der Verzehrung des Kerzenmaterials hält. Bei gedrehten Dochten, welche sich nicht krümmen, ragt deren verkohltes Ende in die Flamme hinein, verbrennt nicht, veranlaßt Anhäufung und Ansatz von Ruß aus der Flamme (Schnuppen), verdunkelt dieselbe und muß durch zeitweiliges Abschneiden (Putzen, Schnäuzen) entfernt werden. Solche gedrehten oder denselben ähnliche lose geflochtene Dochte kommen hauptsächlich bei weicheren Leuchtstoffen, z. B. bei Talg vor, indem dünne geflochtene Dochte, beim Herausbiegen aus der Flamme verbrennend, ein einseitiges Abschmelzen des leichtschmelzigeren Fettes herbeiführen. Wenn man bei den festeren Wachskerzen noch häufig gedrehte Dochte findet, so geschieht dies meist, um die Echtheit der Kerzen zu beweisen und ihre Verwechselung mit Stearin- oder wachsplattirten Stearinkerzen zu vermeiden.

Zur Beförderung der Einäscherung oder zur Verhütung des Aufblasens nimmt man wohl ein Präpariren oder Beizen der geflochtenen Dochte (weniger wirksam ist dasselbe bei gedrehten Dochten und deshalb dabei nicht angewendet) vor, welches bestehen kann α) in einem Behandeln der Dochte mit Oxydationsmitteln (chlorsaurem Kali, Salpeter, salpetersaurem Wismuthoxyd) in viel (5- bis 6000 Th.) Wasser aufgelöst, weil concentrirte Lösungen ein luntenartiges Verglimmen des Dochtes bis zum Leuchtstoff hinab herbeiführen würden; β) in dem schon früher von Cambacères angegebenen Verfahren, mittelst verdünnter Schwefelsäure die Entstehung von schwer verbrennlichen Absätzen am Docht durch gebildetes fettsaures Alkali (aus der Fettsäure des Fettes und dem Alkaligehalt des Dochtes) zu verhüten, wobei aber die Schwefelsäure den Docht zerfressen kann; γ) in dem Tränken des Dochtes mit schwachen Lösungen von Substanzen, welche mit der Dochtasche zusammenschmelzen und beim Abbrennen des zur Seite gebogenen Dochtes herabfallen (Borsäure, Borax, Chlorkalium, phosphorsaures, salzsaures, borsaures und schwefelsaures Ammoniak). Als solche Lösungen werden empfohlen: 70 Grm. Borsäure in 10 Pfd. Wasser gelöst und 10 Grm. starker Alkohol nebst einigen Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt; Eintauchen der Dochte während 3 Stunden in eine Lösung von 1 Kil. Borsäure in 50 Liter Wasser, kräftiges Ausringen und Trocknen in einem mittelst Wasserdampfs erhitzten Blechkasten; Lösungen von Salmiak oder phosphorsaurem Ammoniak von 2 bis 3° B.; Lösung von 20 Loth glasiger Phosphorsäure und 3½ Loth Borsäure in 50 Liter Wasser. Die Lösungen dürfen, wie bemerkt, nicht zu concentrirt sein; sind sie zu schwach, so glimmt der Docht beim Ausblasen des Lichtes bis zum Fett herab und läßt sich dann schwer wieder anzünden. Ein Weingeistzusatz zu obigen Lösungen befördert das gleichmäßigere Durchtränken der Dochte mit der Flüssigkeit.

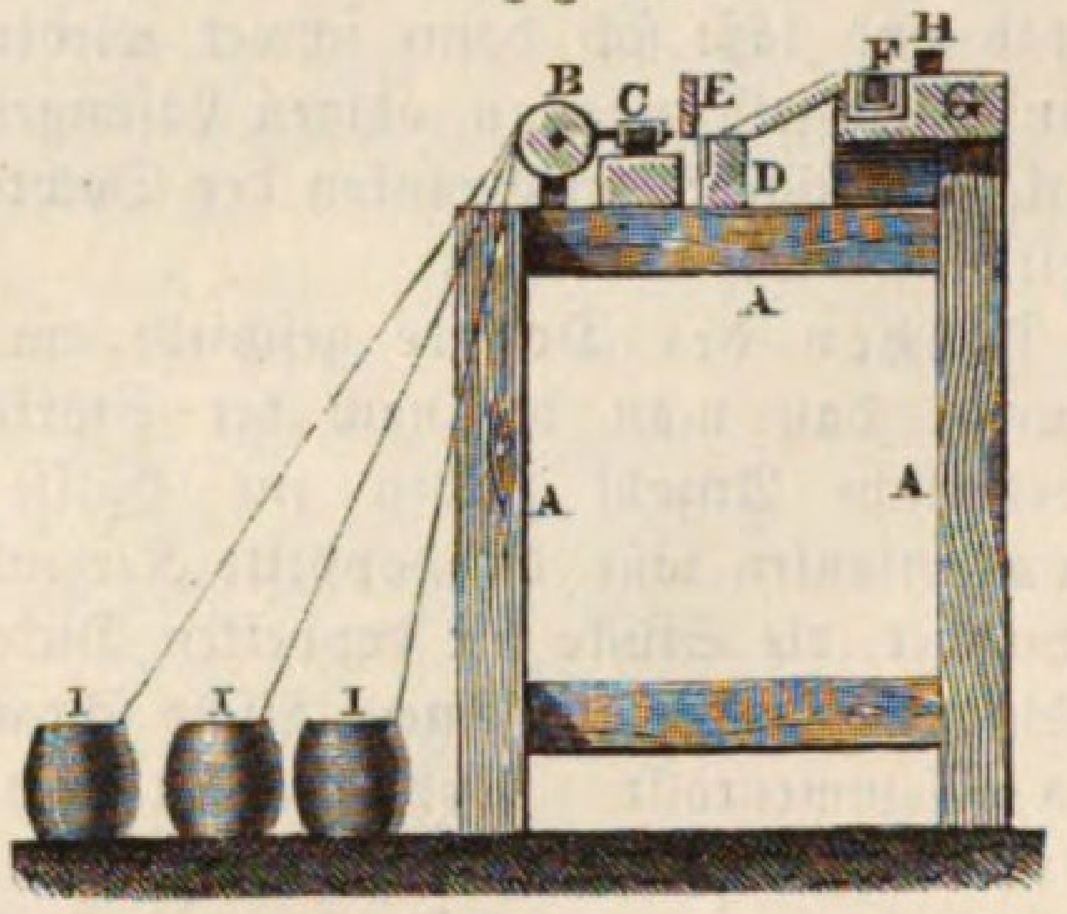
a) Das Drehen der Dochte geschieht am einfachsten dadurch, daß man die nach der Stärke der Kerzen erforderliche Anzahl Fäden zur Hälfte von Spulen zusammenlaufen läßt, die doppelte Kerzenlänge reichlich abschneidet, die Stücke zur doppelten Dicke einmal zusammenlegt und sie auf einem Tische schraubenförmig etwas zusammenrollt. Mehr erreicht man mittelst der Wickelmaschine*), indem man die Achse des Wickelhalters, welche mit auf Spulen aufgewickelten Baumwollgarnfäden in Verbindung gesetzt ist, mittelst einer Kurbel dreht. Dann werden die Dochte entweder mittelst besonderer Vorrichtungen in Stücke von der ungefähren Länge der Kerzen zerschnitten oder in größerer Anzahl mittelst später zu beschreibender Vorrichtungen unzerschnitten durch Talg gezogen und dann erst zerschnitten. Einfache Dochtschneidevorrichtungen ersterer Art bestehen darin, daß man den Docht auf breite Walzen aufhaspelt und den Strang in einer Furche quer gegen die Walze mittelst eines stark convexen Sattlermessers durchschneidet. Zur Erzielung verschieden langer Dochte hat man Walzen von verschiedenem Durchmesser. Oder man bedient sich eines Tisches (Drehbank) mit Schieber, auf welchem letzteren sich ein 4 bis 5 Zoll hoher verticaler Stab befindet, dem auf dem Tische eine Messerklinge aufrecht gegenüber steht. Nachdem der Schieber mittelst Schraube in gewissem Abstand vom Messer festgestellt, schlingt man um den Stab den Docht und zieht dessen Ende über das Messer, so daß das abgeschnittene Stück etwas mehr als die doppelte Länge der Kerze hat. Nach dem Zusammenlegen wird dasselbe zwischen den Händen etwas gerollt.

Größere Leistungen erzielt man durch nachstehende Schneidevorrichtungen. Von den Spulen I abgewickelte Dochte (Fig. 1119 bis 1121) führt man durch Einschnitte der auf einem Gerüste A befindlichen Walze B in eine Klemme C, welche, wie aus Fig. 1121 in größerem Maßstabe ersichtlich, aus zwei Leisten a und b besteht, mittelst Federn am Ende aus einander gehalten und mittelst der Hülsen c zusammenzupressen, wenn man letztere nach der dicker werdenden Mitte zu hinschiebt. Die Dochtenden werden nun so festgeklemmt, daß sie etwas über die Klemme C hinausragen. Nachdem nun das um ein Scharnier scheerenartig bewegliche Messer E über die Unterschneide D emporgehoben, zieht man mittelst der Klemme C die Dochte zurück bis zu dem auf dem Tische G stehenden Fetttrog F und läßt in diesen die kurzen Dochtenden hinter der Klemme eintauchen, damit sich an denselben ein Fettwulst bildet,

*) Karmarsch, Mechan. Technol. 2, 865.

welcher demnächst beim Einhängen der Dochte in die Gießform dieselben hält (siehe später). Die getränkten Enden klemmt man alsdann mit der Leiste H durch Andrücken derselben gegen den Tisch G fest, bringt die

Fig. 1119.



geöffnete Klemme C an ihren Platz zurück zum Fassen neuer Dochte und schneidet durch Niederführen des Messers E die Dochte von gleicher Länge ab, worauf man wieder die Leiste C zum Fetttrog führt u. s. f.

Fig. 1120.

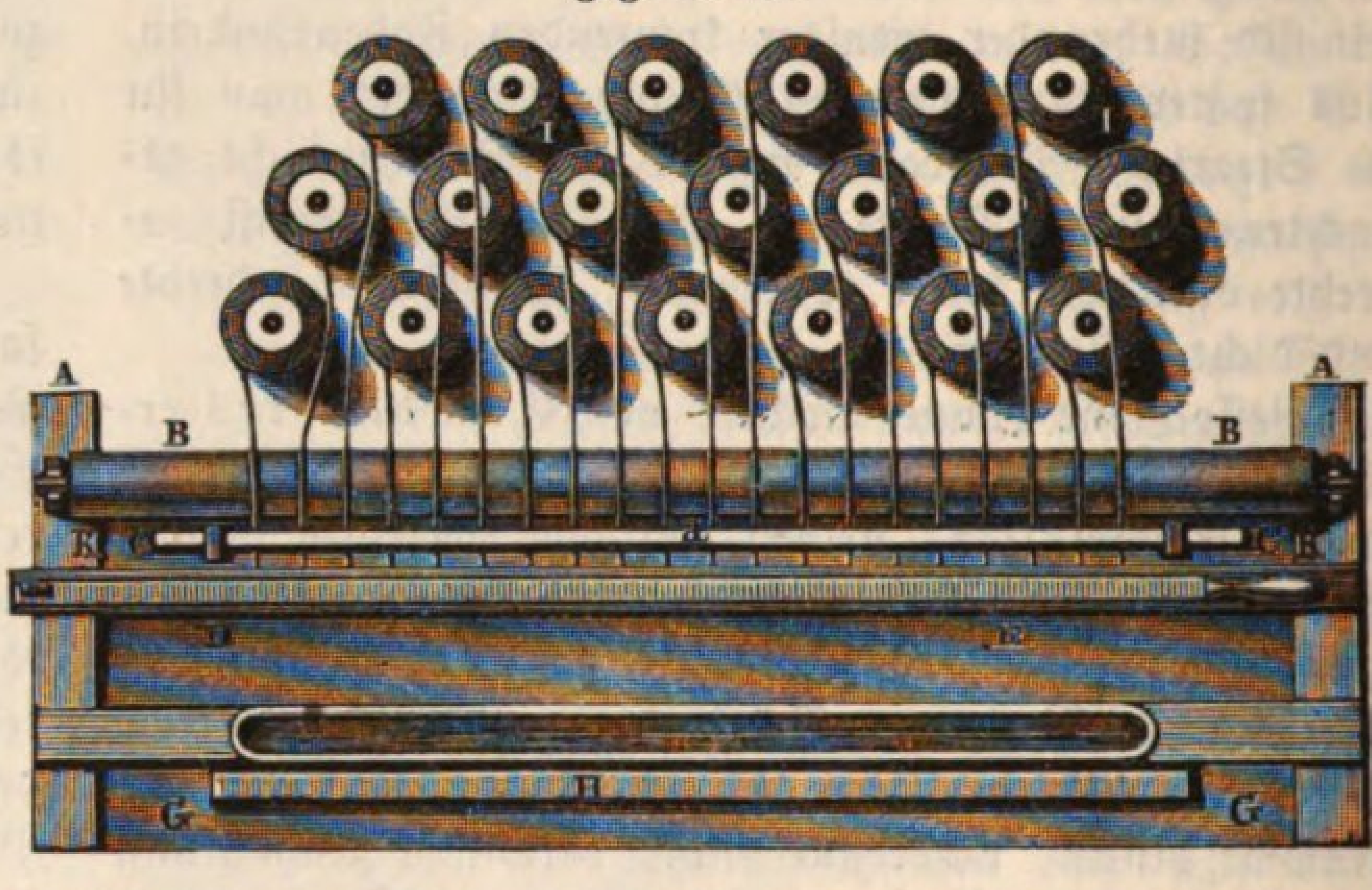
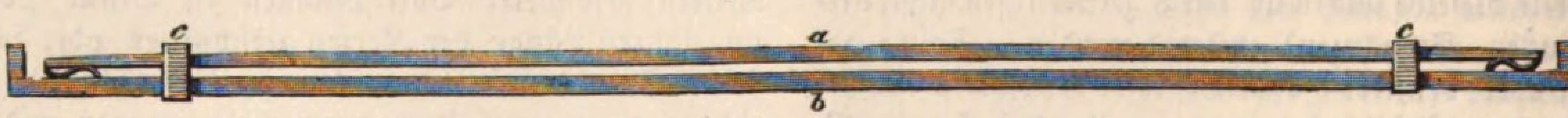
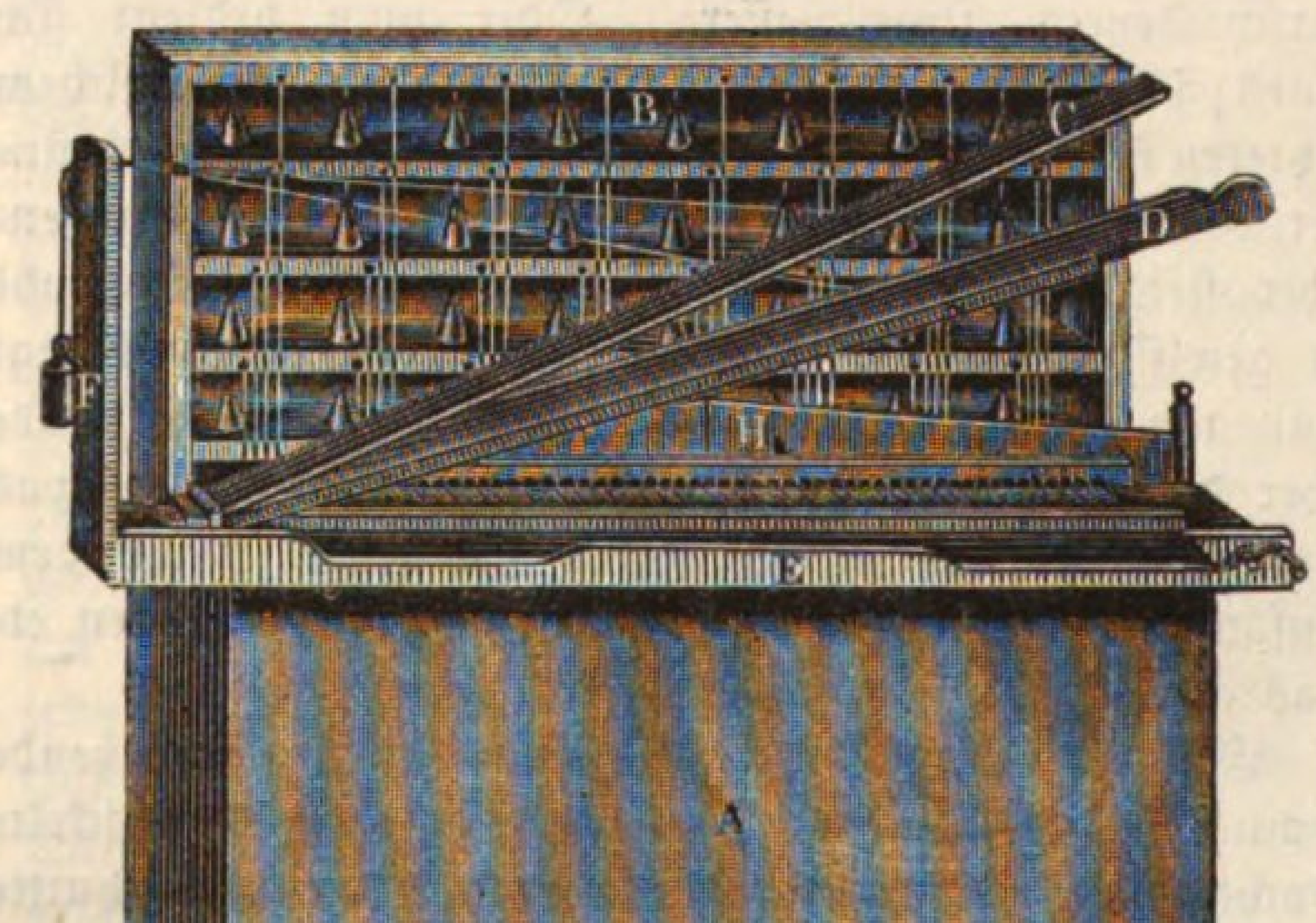


Fig. 1121.



Bei einem **amerikanischen Apparat** (Fig. 1122) befindet sich auf einem Untergestell A ein Kasten B mit Fächern, in deren jedem sich bewegliche Dochtknäule befinden, von denen die Dochte sämmtlich durch

Fig. 1122.



die Oeffnungen in H hervorragen. Der auf Rollen laufende und mittelst des Trittbrettes G vor und zurück zu schiebende Kasten B wird vorgeschoben, durch Niederdrücken der Klemme C werden die aus H hervorragenden Dochtenden festgeklemmt, der Kasten B zurückgeschoben, durch Senken des Messers D die Dochte abgeschnitten und dieses Spiel wiederholt, nachdem die abgeschnittenen Dochte auf einem Brette mittelst der Kurbel an dem Tische E nach vorn bewegt und so entfernt worden.

Bei einer anderen Maschine (Fig. 1123) werden die Dochte von in einem Kasten befindlichen Knäueln über den Steg b abwechselnd zwischen Stufen c hindurch unter die breite Klemme d geleitet, diese angedrückt, durch Senken des Messers e die Dochte vor d

Fig. 1123.



abgeschnitten, die Klemme d mittelst eines Gegengewichtes geöffnet, die Dochte herausgenommen, die offene Klemme zum Fassen neuer Dochte mittelst des Trittes i vorgeschoben, geschlossen, mittelst des Trittes h zurückgezogen und das Messer e von Neuem gesenkt, u. s. f.

Mittelst des stellbaren Brettes f normirt man die Länge der Dochte.

b) Das Flechten des Dochtes geschieht auf die Weise, daß man aus einer größeren Anzahl Garnfäden Schnüre dreht und 3 bis 16 davon je nach der Dicke der Kerze auf der Rundschnur- oder Dockenmaschine*) flechtet. Das Abschneiden der Dochte geschieht wie bei den gedrehten. Für Talgkerzen locker geflochtene Dochte sind wohl hohl und haben vielmaschige Wände.

3) Die Dicke der Dochte. Diese muß im richtigen Verhältniß zur Dicke der Kerze stehen. Bei verhältnißmäßig zu dicker Kerze erzeugt sich an der Peripherie derselben ein ungeschmolzener Rand, welcher Schatten wirft und innerhalb dessen sich zu viel flüssiges Fett ansammelt, welches die Flamme verkleinert, indem zu viel Wärme zum Zersetzen des überschüssigen Fettes verbraucht wird. Ist die Kerze im Verhältniß zum Dochte zu dünn, so erfolgt ihr Schmelzen in stärkerem Maße, als dem Auffaugungsvermögen des Dochtes, der Vergasung und Verbrennnng entspricht, die Kerze läuft ab, es bildet sich um den Docht herum kein Bassin von flüssigem Fett und die Verbrennung wird gestört. Talglichter erhalten wegen leichterer Schmelzbarkeit des Talges bei gleichem Durchmesser dickere Dochte als Wachs-, Stearin-, Wallrath- und Paraffinkerzen, wodurch veranlaßt wird, daß bei ersteren die Flamme über den Kerzenrand höher hinaufrückt als bei letzteren, was bei der größeren Leichtflüssigkeit des Talges erforderlich ist, wenn davon nicht verhältnißmäßig zu viel schmelzen soll. Der dickere gedrehte Docht tränkt sich nämlich reichlicher mit Fett, namentlich am Fuße. Dadurch wird hier die Vergasung erschwert, sie findet erst höher hinauf Statt und die Flamme rückt mehr nach oben. Ein dünner Docht in einer Talgkerze würde die Vergasung des spärlicher aufgenommenen Fettes und somit die Flamme dem Kerzenrande näher bringen und ein stetes Laufen der Kerze herbeiführen. Wenn Talg- und Stearinkerzen bei gleicher Dicke trotz der größeren Leichtflüssigkeit des Talges nahezu gleiche Zeit brennen, so hat dies seinen Grund in der verschiedenen Entfernung der Flammen vom Kerzenrande. Wie bereits (S. 1305) bemerkt, bedürfen die dicken gedrehten Dochte in Talgkerzen eines öfteren Abputzens des verkohlten Dochtes. Palmes will die Verbrennung des dicken Dochtes durch Herausbiegen aus der Flamme dadurch bewirken, daß zwei geflochtene Dochte mit einer Schnur von Baumwolle oder Hanf zusammengebunden werden.

Kerzen erfordern bei der verhältnißmäßig geringen Menge von entwickeltem Gas keinen künstlichen Luftzug durch Glascylinder, ein solcher würde die Ausscheidung glühenden Kohlenstoffs in der Flamme vermindern und eine blaue wenig leuchtende Flamme erzeugen (S. 1296). Seitliche Bewegung der Flamme durch Luftzug, schiefes Halten beim Tragen, ein nicht in der Mitte befindlicher Docht veranlassen eine ungleichmäßige Fettzuführung zum Dochte und dadurch eine Störung des Verbrennungsprocesses. Steane will das Ablaufen ruhig stehender oder auch bewegter Kerzen dadurch verhindern, daß über das obere Ende der brennenden Kerze eine etwa 2 Zoll hohe cylindrische Kapsel von Metall oder Porzellan geschoben wird, welche oben eine Oeffnung hat, deren Durchmesser etwa halb so groß ist als derjenige der Kapsel oder auch wohl etwas größer. Innerhalb der Oeffnung, aus welcher der Docht hervorragt, befindet sich der Vorrath von geschmolzenem Talg und die Kapsel soll hauptsächlich durch Wärmeentziehung wirken.

Nähere Angaben zwischen Dicke von Talg- und Stearinkerzen und Dochtstärke hat Bolley (l. c. S. 114) gemacht.

Sollen viele Kerzen auf einmal angezündet werden, so bestreicht man die Dochtenden mit Benzoe, verbindet sie sämmtlich mit einem in Schießbaumwolle verwandelten losen Baumwollenfaden und steckt diesen an.

Kerzendarstellung. Diese geschieht durch Ziehen, Gießen, Umhüllung des Dochtes mit Leuchtmaterialplatten und Pressen. Das Ziehen, wiederholtes Eintauchen der auf Stäben oder Rahmen hängenden Dochte in das flüssige Fett, bis zur verlangten Stärke der Kerze, erfordert nur sehr einfache Hülfsmittel und gestattet die Anwendung eines minderen Materials für das Innere, eines besseren für das Aeußere der Kerzen, liefert aber bei mehr Mühe und Arbeit, wegen des wiederholten Eintauchens, unregelmäßig gestaltete Waare, was beim Gießen in Formen nicht der Fall ist. Während Kerzen aus Stearin, Wallrath und Paraffin immer gegossen werden, zieht man Talglichter aus oben angegebenen Gründen und weil dabei der Docht genauer in der Mitte zu erhalten noch häufig, desgleichen meist Wachskerzen, weil das Wachs fest an den Formen anklebt und wegen starken Schwindens Blasenräume bildet. Ein Einlegen des Dochtes in Wachsplatten, Zusammenbiegen und Zusammenrollen derselben geschieht bei Anfertigung der dicken Kirchenkerzen. Neuerdings ist auch versucht worden, Kerzen ähnlich wie Blei- und Zinnröhren zu pressen.

Ein Färben der Kerzen geschieht theils mit schädlichen, theils mit unschädlichen Farben. Bohl (Dingler's Journal 177, 291) fand in den Kerzen folgende Farbstoffe: rothe von Zinnober, Mennige, Drachenblut und Alkannawurzel; rosenrothe von Krapplack und Färberröthe; gelbe von chromsaurem Bleioxyd, Schwefelarsen, chromsaurem Zinkoxyd und Curcuma; grüne von Schweinfurter Grün (Polyt. Centralbl. 1858, S. 1165), stearinsaurem Kupferoxyd, Grünspan, grünem Zinnober (Chromgelb und Berlinerblau), blauem Ultramarin. Unschädlich sind davon Alkanna, Drachenblut, Krapplack, Färberröthe und stearinsaures Kupferoxyd.

Auf die Güte der Kerzen ist von wesentlichem Einflusse die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt des Leuchtmaterials. Es läßt sich aus ersterer jedoch nicht immer auf die Lichtstärke schließen, welche noch von anderen nicht näher gekannten Umständen abzuhängen scheint. Die Zusammensetzung der Kerzenmaterialien ist etwa folgende:

*) Prechtl, Techn. Encykl. 13, 242. 276; Dingler's Journ. 146, 22; Christian, Mécanique 3, 429; Armengaud's Public. industr. 9, 492; Polyt. Centralbl. 1856, S. 42.

	C	H	O	Schmelzpunkt.
Stearin	76,1	12,5	11,4	55 bis 71,6
Stearinsäure	76,7	12,8	10,6	69 bis 72
Hammeltalg	78,1	11,7	9,3	37 bis 40
Wallrath	81,6	12,8	5,6	50
Gebleichtes Wachs	81,8	12,7	5,5	63
Paraffin	85,7	14,3	—	43 bis 65

Diese Tabelle erklärt nicht die beobachtete Thatsache, daß Wachskerzen bei gleichem Materialverbrauch eine nahezu gleiche Lichtstärke, wie Stearinsäurekerzen, aber eine größere als Talgkerzen geben, während letztere beide Leuchtmaterialien fast dieselbe Zusammensetzung besitzen. In wiefern der Schmelzpunkt des Leuchtmaterials Einfluß hat auf die Dicke des Dochtes und sonstige Umstände, ist bereits (S. 1309) erwähnt.

Von der Bestimmung der Leuchtkraft der Kerzen ꝛc. wird am Schlusse dieses Artikels die Rede sein.

A. Talgkerzen.

Talg (Unschlitt). Der Talg*) besteht (S. 1024. 1040) im Wesentlichen aus einem Gemisch der drei Glyceride Stearin (stearinsaures Glycerylorÿd), Palmitin (palmitinsaures Glycerylorÿd) und Olein (oleinsaures Glycerylorÿd) und ist für die Kerzenfabrikation um so geeigneter, je fester derselbe (S. 1040). Gewöhnlich wendet man nur Rindertalg (Unschlitt) und Hammeltalg an, welcher sich etwa in 40 Th. heißem Weingeist von 0,8 spec. Gew. (leichter in Aether) löst und geschmolzen bei 37 bis 40° C. erstarrt. Zu gegossenen Kerzen nimmt man gewöhnlich besseren, härteren und sorgfältiger gereinigten Talg (z. B. ein Gemisch von gleichen Theilen Rinds- und Hammeltalg), als zum Ziehen.

Von der Gewinnung des Talgs durch trocknes Ausschmelzen und Läutern war bereits (S. 1041) die Rede, sowie namentlich von den Methoden, das Schmelzen ohne Geruch**) auszuführen. Buff (Dingler's Journ. 176, 143) empfiehlt dazu einen stehend eingemauerten schmiedeeisernen Kessel mit einem Mannloch in der Mitte, einem kleinen Hahn am unteren Ende zum Entleeren des Kessels, einem großen Hahn am oberen Ende, woselbst auch zwei Oeffnungen für Rohre. Durch eins derselben leitet man Dampf ein, durch das andere wird der Inhalt des Kessels abgeblasen. Bei geschlossenem Mannloch wird durch den großen Hahn am oberen Boden des Kessels der zerschnittene Talg eingetragen und bei offen gelassenem großen Hahn Dampf von 4 bis 5 Atmosphären Spannung durch das oben bezeichnete Rohr bis auf den Boden des Kessels in einen Ring mit vielen Oeffnungen geleitet, wo dann der Dampf den Rohtalg erhitzt und die Luft austreibt. Sobald Dampf aus dem offenen großen Hahn austreten will, schließt man letzteren und bewirkt dann das Ausschmelzen des Talgs durch den gespannten Dampf in dem mit schlechten Wärmeleitern umgebenen Fettkessel in etwa einer Stunde. Sodann stellt man den Dampf ab, läßt, wenn der Druck nachgelassen hat, die am Boden des Kessels befindliche Leimlösung, als Dünger zu benutzen, am Boden des Kessels ab, darauf durch denselben Hahn das Fett, insofern man dasselbe nicht durch das Abblaserohr in höhere Räume bläst. Nach einem ähnlichen Verfahren wird in Amerika der Talg in aus eisernen Platten zusammengenieteten Cylindern mit Dampf bei einer Spannung von 50 Pfd. auf den Quadratzoll ausgeschmolzen. Ein solcher Cylinder faßt 12- bis 1500 Gallons und eine Füllung kocht 10 bis 15 Stunden.

Zum Hartmachen des Talgs sind verschiedene Methoden empfohlen. Capaccioni (Dingler's Journ. 144, 398) zerrührt in 1000 Th. geschmolzenem Talg 7 Th. Bleizucker, erniedrigt nach einigen Minuten die Temperatur bis eben noch zum Flüssigbleiben, rührt 15 Th. pulverisirten Weihrauch und 1 Th. Terpentinöl ein und erhält einige Stunden oder länger warm, bis die im Weihrauch enthaltenen fremden Stoffe sich abgesetzt haben. Solche Kerzen sollen nicht ablaufen, ähnlich wie Stearinkerzen brennen und dabei einen angenehmen Geruch verbreiten. — Durch Behandeln des Talgs mit faulem Urin wird derselbe härter. — Cambacères (Dingler's Journ. 158, 444; 163, 454) behandelt das geschmolzene Fett mehrere Stunden mit verdünntem Scheidewasser. — Wilson (Polyt. Centralbl. 1861, S. 430) härtet Fette und Oele durch Behandeln mit Schwefelsäure bei 250° C.

Nach einem anderen Verfahren schmilzt man 100 Pfd. ausgelassenen bräunlichen Talg mit Zusatz von 1 Maß Wasser in einem kupfernen Kessel bei gelindem Feuer ein, fügt unter stetem Umrühren 1 Pfd. englische Schwefelsäure, durch 3 Maß Wasser verdünnt, und 1/2 Pfd. saures chromsaures Kali in Pulverform hinzu, wobei der braune Farbstoff von der Chromsäure unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd oxydirt wird. Nachdem der Kesselinhalt gegen das Ende der Reaction in gelindes Sieden gerathen, läßt man erkalten, entfernt die grüne Lauge und schmilzt den Talg nochmals mit wenig Wasser, wonach derselbe hart und schön weiß wird. Die Chromlösung giebt mit Sodalauge gefällt eine schön grüne Farbe.

Ein sehr weißer und fast geruchloser Talg erfolgt, wenn man 100 Pfd. Talg schmilzt, zur Masse nach und nach 1/2 Pfd. Scheidewasser und 1/2 Pfd. Vitriolöl unter tüchtigem Umrühren hinzufügt, das Gemisch 1/4 Stunde ruhig stehen läßt, in kaltes Wasser gießt, stark umrührt, zum Ablaufen des Wassers den erkalteten Talg auf ein Tuch thut, dasselbe zur Verdunstung des Wassers nochmals bei gelindem Feuer schmilzt, den flüssigen Talg sich klären läßt und dann durch Tuch oder Werg filtrirt.

Morfit siebt auf die Oberfläche von 1 Pfd. Fett 1 bis 2 Unzen eines Gemisches von Cremortartari mit 1/4 seines Gewichts Borax und rührt bei Zusatz von etwas Wasser um. Aehnlich wirkt ein Zusatz von Alaun, Salpeter und anderen Salzen. 24 Pfd. Fett werden eine Stunde lang unter Ersetzung des Wassers in siedendem Wasser behandelt, durchgeseihet, das Fett

*) Schulze und Reinecke, Elementarzusammensetzung der thierischen Fette in Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 191.

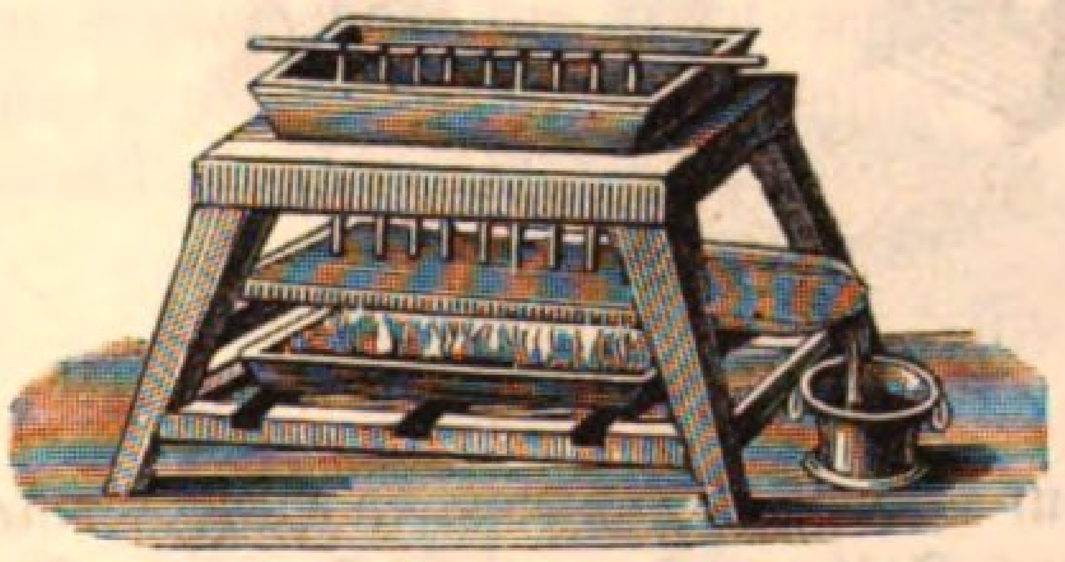
**) Außer den S. 1044 angegebenen Methoden sind noch zu erwähnen diejenigen von Toulet, Lefebre, Appert und Cassyrand in Wagner's Jahresber. 1855, S. 391. — Sehr zweckmäßig construirte Talg- und Fettschneidemaschinen liefert die Werkzeugfabrik von C. H. Jahn in Dresden.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit 2 Nößel Wasser erhitzt, in welchem etwa $1\frac{1}{2}$ Unzen Alaun, 2 Unzen kohlensaures Kali und 8 Unzen Kochsalz aufgelöst worden. Man seiht abermals, kocht die Masse nochmals mit 2 Nößel Wasser gelinde unter Aufstreuen eines Pulvers aus $\frac{1}{2}$ Unze Salpeter, $\frac{1}{2}$ Unze Salmiak und 1 Unze Alaun, bis das Aufsteigen von Gasblasen aufhört, worauf man erkalten läßt, die Talgstücke unterwärts abschabt, nochmals mit etwas Salpeter umschmilzt und abschäumt. — 12 Pfd. Talg werden mit $\frac{1}{4}$ des Gewichts Wasser geschmolzen, abgeschäumt, durchgeseiht, der Rückstand ausgepreßt, mit gleicher Menge Wasser und $\frac{3}{4}$ Unzen Salpeter, $\frac{3}{4}$ Unzen Chlorammonium und 1 Unze calcinirtem Alaun in schwaches Sieden gebracht, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln, dann das Fett abgezogen und erkalten gelassen.

Das Weißmachen des Talgs kann auch sehr einfach nach S. 1044, sowie ein Bleichen der fertigen Kerzen durch Aushängen an die Luft, ohne direct von den Sonnenstrahlen getroffen zu werden, geschehen.

Ziehen der Talgkerzen. Das Verfahren im Kleingewerbe besteht darin, an einem etwa $2\frac{1}{2}$ Fuß langen Holzstab (Dochtspieß) 16 oder 18 Dochte (S. 1305) in nahezu gleicher Entfernung von einander aufzureihen und dieselben mittelst schnell stoßender Bewegung senkrecht in einen mit sehr heißem, recht dünnflüssigem Talg gefüllten, etwa 3 Fuß langen, 2 Fuß tiefen, oben 10 bis 12 Zoll

Fig. 1124.



und unten 3 bis 4 Zoll weiten, auf einem 2 Fuß hohen Gestell stehenden Holztrog einzutauchen, um die Dochte recht gleichmäßig mit Fett zu durchtränken (Auflaufenlassen). Bei der Hitzigkeit des Fettes gewinnt der Docht noch Zeit, vor dem Erkalten durch die eigene Schwere gerade zu werden. Die zur bequemeren Aufnahme der Dochte an den Enden zugespitzten Spieße legt man nach einer gewissen Reihenfolge behuf des Abtropfens in ein Lattengerüst (Werkstuhl), nachdem sie zuvor auf den Rand des Troges gelegt und die etwa verschobenen Dochte geordnet sind. Hierauf faßt man behuf des zweiten Eintauchens zwei oder drei Dochtspieße an den Enden bei zwischengelegten Fingern, taucht die getränkten Dochte senkrecht mit einer eigenthümlich rüttelnden Bewegung, damit sie nicht zusammenkleben, in flüssiges Fett von minderer Temperatur, welches an dem Rand des Troges soeben zu erstarren beginnt, zieht die Spieße heraus, läßt über dem Talgtrog etwas abtropfen, giebt sie auf den Werkstuhl zurück und wiederholt die Operationen noch 2 bis 3 Mal, bis die Kerzen die erforderliche Stärke und Schwere (6, 8 rc. aufs Pfund) erhalten haben. Wesentlich ist das Erhalten der richtigen Temperatur im Fettbade. Ist dieselbe zu hoch beim eigentlichen Ziehen, so setzt sich nur wenig an und das Bad muß einige Zeit umgerührt werden. Zu stark abgekühlt, legt sich der Talg zu ungleichmäßig an und man muß unter Umrühren heißeres Fett zusetzen. Damit die Kerze eine gehörig conisch zulaufende Spitze (Kragen) erhält, senkt man dieselbe um einige Linien tiefer ein, als vorher. Den unten am dicken Theil der Kerze sich stets bildenden Wulst entfernt man entweder durch kurzes Eintauchen in heißes Talg (Wiederholen) oder Durchziehen durch die runde Oeffnung eines erwärmten Bleches, und ebnet das zugespitzte Ende durch Abschneiden oder Abschmelzen, indem man die Kerzen an einem Spieß in einem Trog ohne Boden aufhängt und mit den Enden eine nach vorn geneigte eiserne oder kupferne Pfanne berühren läßt, welche von unten erhitzt wird. Das abgeschmolzene Fett fließt dann in einen untergesetzten Behälter (Fig. 1124).

Fig. 1125.



Zur Beschleunigung der Arbeit und zur Erleichterung der Operationen hat man verschiedene Einrichtungen getroffen, mit oder ohne maschinelle Vorrichtungen.

Nach Fig. 1125 legt der Arbeiter C bis 8 Spieße mit Dochten in einen Rahmen *e*, taucht dieselben anfangs mit den Händen in den mit Blei ausgeschlagenen Trog *a* mit dem Rand *b* und hängt die Rahmen in dem Werkstuhl *h* auf, nachdem wohl die Kerzen zur Entfernung des nach unten sich anhäufenden Fettes auf dem Rand *b* etwas abgeklopft worden. Werden nach wiederholtem Eintauchen die Rahmen zu schwer, so hängt man sie an dem Wagebalken *d* ins Fett und

kann den Kerzen mittelst des Laufgewichts an dem einen Arm des Wagebalkens eine bestimmte Schwere geben, z. B. 4, 6, 8 ꝛc. Stück aufs Pfund. Die Gefäße *c* enthalten mittelst Dampfes oder heißen Wassers flüssig erhaltenes Fett, welches mittelst der Kelle *g* in *a* übergeschöpft werden kann.

Andere Einrichtungen der Art können darin bestehen, daß man Rahmen mit einer größeren Anzahl Dochtspießen an neben einander befindlichen Gestellen aufhängt und unter denselben den Talgtrog auf einer Eisenbahn hin und her bewegt (Fig. 1126 und 1127) oder bei feststehendem Talgtrog werden die Rahmen in geradliniger oder kreisförmiger Bewegung (Fig. 1128) vorbeigeführt.

Fig. 1126.

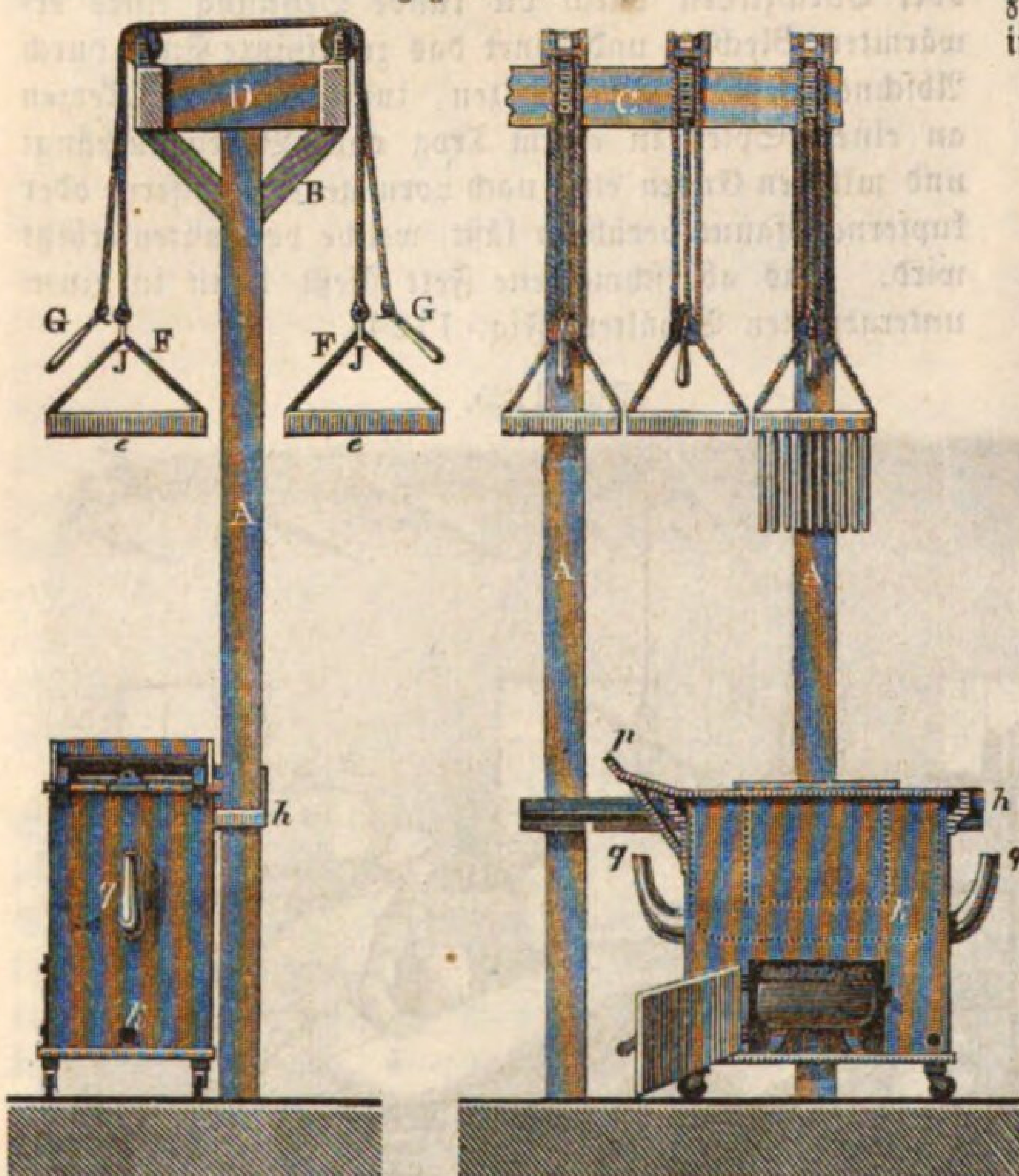
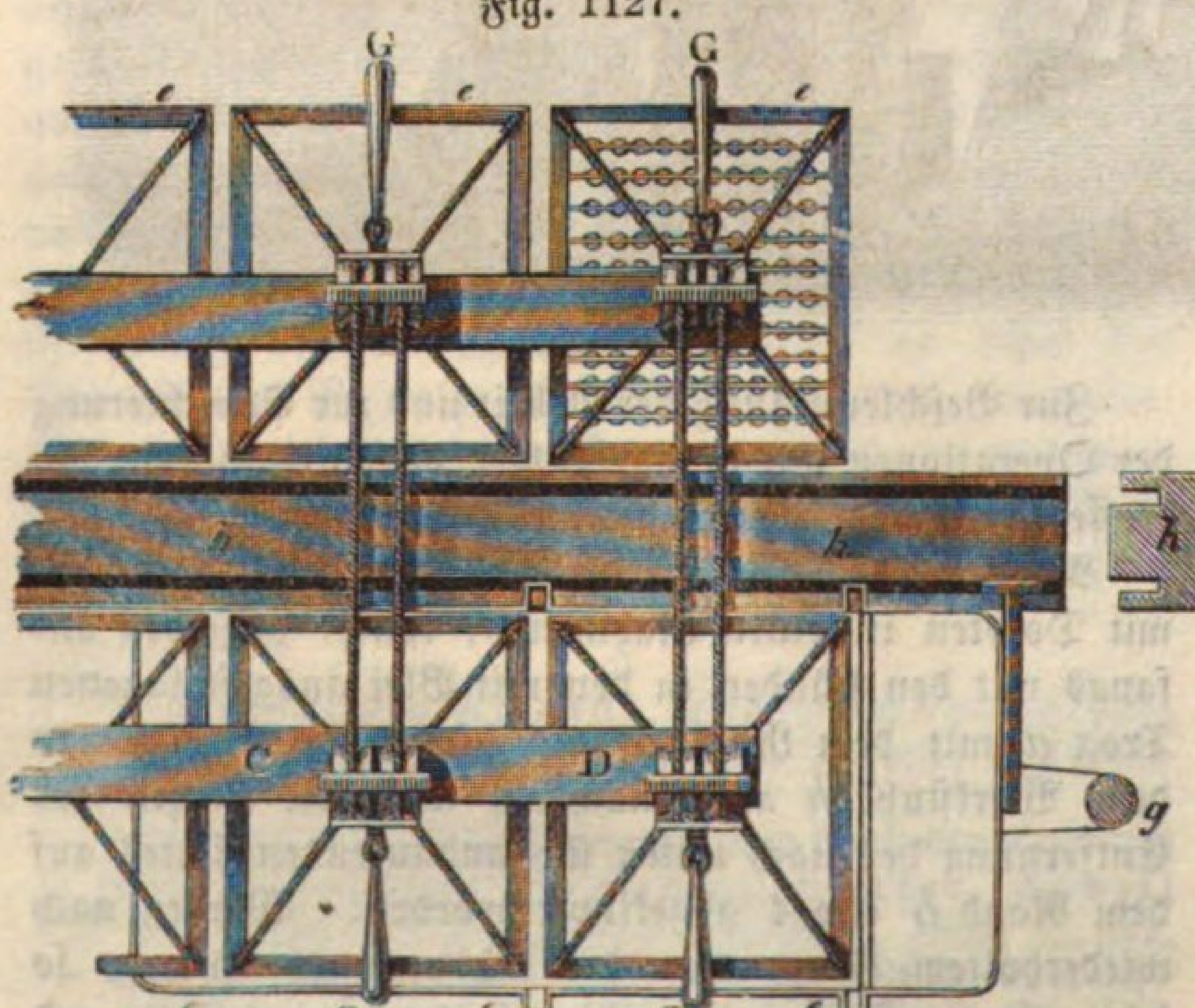


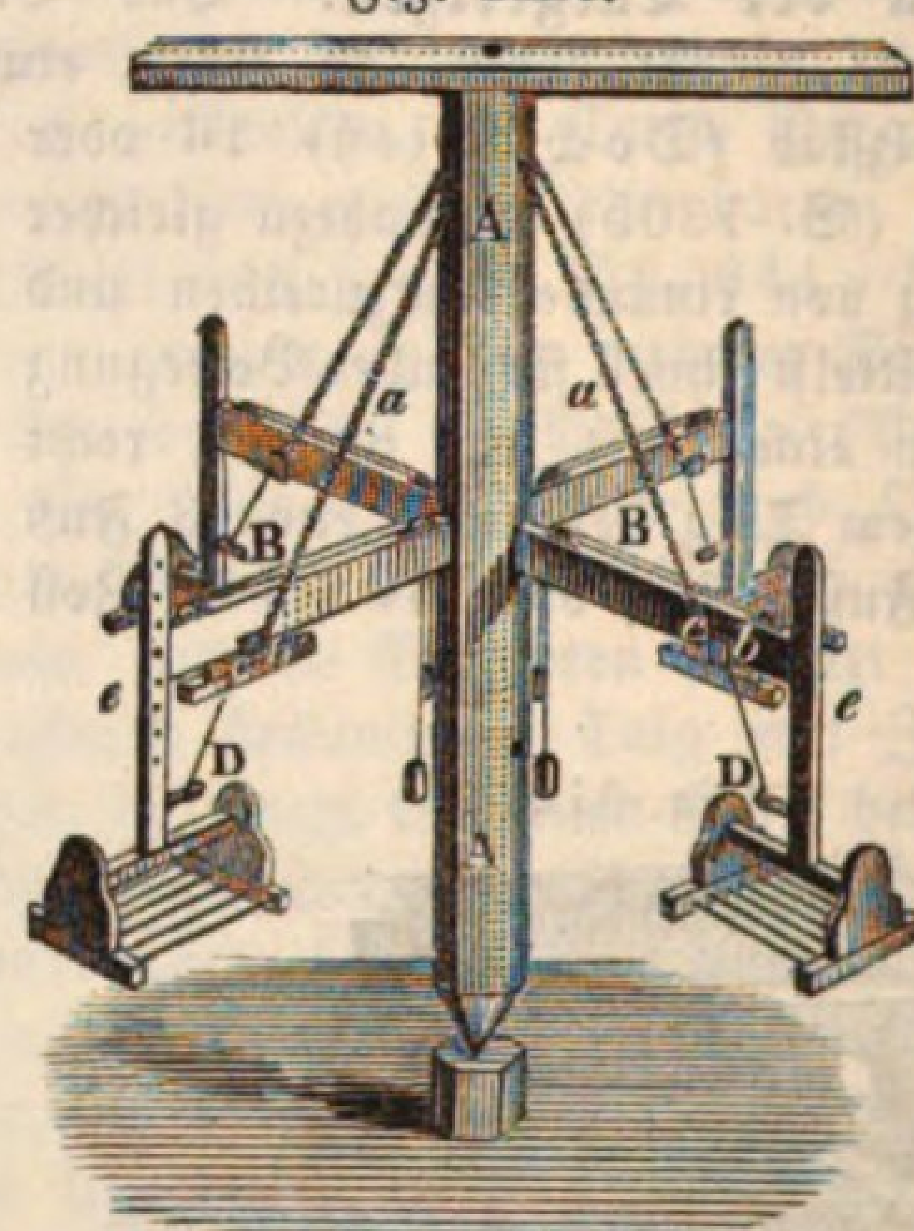
Fig. 1127.



Bei der ersteren Methode stellen in Fig. 1126 und 1127 *A, B, C, D* die einzelnen Theile von Gerüsten dar, welche sich neben einander zu beiden Seiten einer Eisenbahn befinden, auf welcher der Ofen *k* mit den Fettpfannen an den Handhaben *q* transportabel ist. Der Ofen erhält seine Führung in den Leitungen *h*. Jedes Gerüst trägt zwei über Rollen an Seilen bewegliche Rahmen *e*, welche mittelst Handhaben *G* auf und nieder bewegt werden können. Man schiebt nun den Ofen unter einen Rahmen, taucht letzteren mittelst *G* ins flüssige Fett, läßt den Rahmen wieder in die Höhe gehen und führt den Ofen zu einem folgenden Gestell. Im Ofen mit Rand *p* befinden sich zwei in einander gestellte Gefäße mit Fett. In dem größeren mit der Wärmequelle (Kohlenbecken, Wasserbad) verbundenen zeigt das Fett eine Temperatur von 29 bis 35°, in dem inneren eine 10 bis 15° niedrigere.

Das andere Princip ist durch die Fig. 1128 veranschaulicht. 4 Arme *B* an einer Welle *A*, durch Ketten *a* horizontal gehalten, tragen an ihren Enden

Fig. 1128.



an einem auf und nieder schiebbaren Stab *e* einen Rahmen mit 6 Stäben, jeder mit 18 Dochten. Das Gefäß mit flüssigem Fett steht fest und mittelst der Handhabe *D* wird ein Rahmen nach dem anderen in dasselbe eingetaucht und dann mittelst eines Gegengewichts, an einer über die Rolle *c* laufenden Schnur befestigt, wieder aufgezogen. Auch trägt wohl die stehende Welle ein schmiedeeisernes horizontales Rad mit Haken an der Peripherie, an welchen die Rahmen mit den Dochten hängen. Sobald beim Umdrehen der Welle ein solcher über den Fetttrog gelangt, hängt der Arbeiter denselben ab in den Haken an einem Flaschenzug, taucht ihn in das Fett, hängt ihn wieder ans Rad und läßt einen folgenden Rahmen herankommen. Die Zahl Umdrehungen, welche das Rad machen muß, um eine Operation vollständig auszuführen, hängt vom Wetter und von der Größe der Kerzen ab. Bei mäßig kaltem Wetter vermag eine Person ein Rad voll Kerzen von gewöhnlicher Größe binnen 2 Stunden fertig zu liefern.

Von den Vor- und Nachtheilen der gezogenen Kerzen im Vergleich mit den gegossenen war bereits (S. 1310) die Rede.

Gießen der Talgkerzen. Dasselbe geschieht in Formen, in deren Achse der Docht eingespannt ist. Die Formen bestehen seltener aus Messing, Eisen, Zinn oder kautschuküberzogenem Glas, als aus einer Legirung von 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei (Pewter), welche man in einem eisernen Kessel schmilzt, dann in einen warm gestellten Tiegel eingießt und hierin so weit erkalten läßt, daß rasch eingetauchtes weißes Papier nur gelb gefärbt wird.

Zur Herstellung der Formen dient ein polirter, etwas conischer Stahldorn mit einem Kranz am oberen Ende und darüber einem Oehr. Unter den Kranz wird ein Ring geschoben, welchen man mit einer Federzange faßt, an dieser den Dorn schnell in das Metallbad eintaucht und rasch wieder zurückzieht, wonach der Dorn eine metallische Hülle erhält. Diese wird dadurch vom Dorn getrennt, daß man den unter dem Kranze desselben befindlichen Ring in einen passenden Einschnitt an einer Tischkante einbringt, das Oehr des Dorns mit dem kurzen Arm eines Hebels faßt und auf den langen Arm desselben drückt, wobei der Dorn aus der Form gehoben wird. Letztere wird abgedreht und am spitzen Ende mit einer Oeffnung versehen. Die Formen müssen innen ganz glatt, hart und dünn sein.

Lemée (Polyt. Centralbl. 1858, S. 481) wendet zweitheilige Formen zum Aufklappen an und vereinigt die Hälften mittelst aufgeschobener Ringe. Beim continuirlichen Kerzengießen besteht die Form aus zwei Theilen, einem conischen und der beweglichen Spitze.

Bei der Talgkerzenfabrikation im Kleinen nach französischer Art versieht man die Form *a* (Fig. 1129) noch mit dem in dieselbe passenden Talgtrichter, in welchem das Häkchen des Dochthalters in der Mitte. An diesem wird der Docht mit dem einen Ende befestigt, während man die Schlinge des anderen Endes mittelst eines Drahthakens (Fig. 1130) durch die kleine,

Fig. 1129.

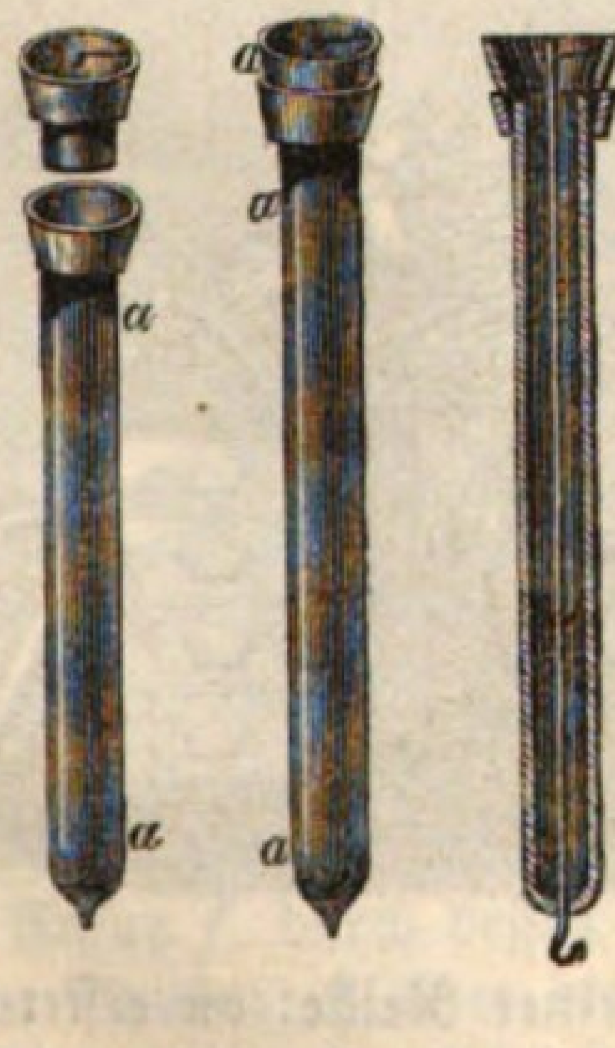
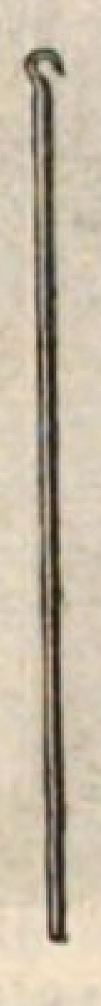


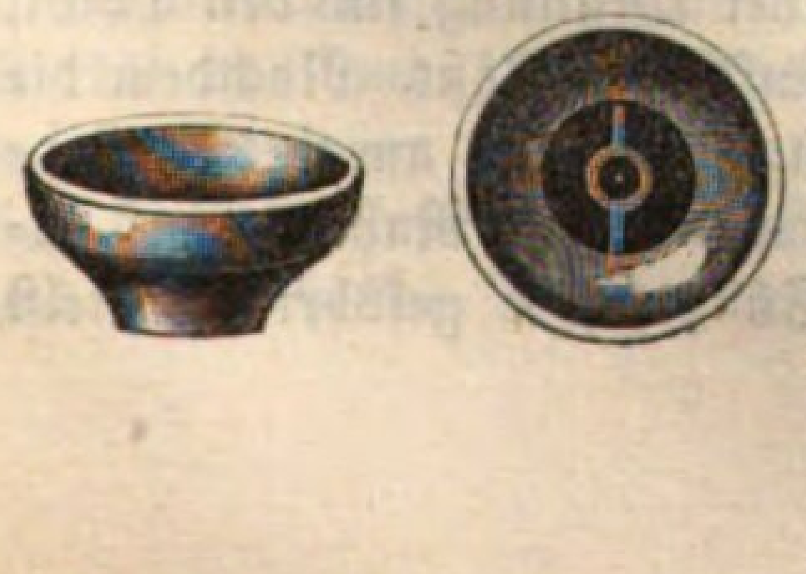
Fig. 1130.



vom Docht nahezu ausgefüllte Oeffnung am Boden der Form hindurchzieht.

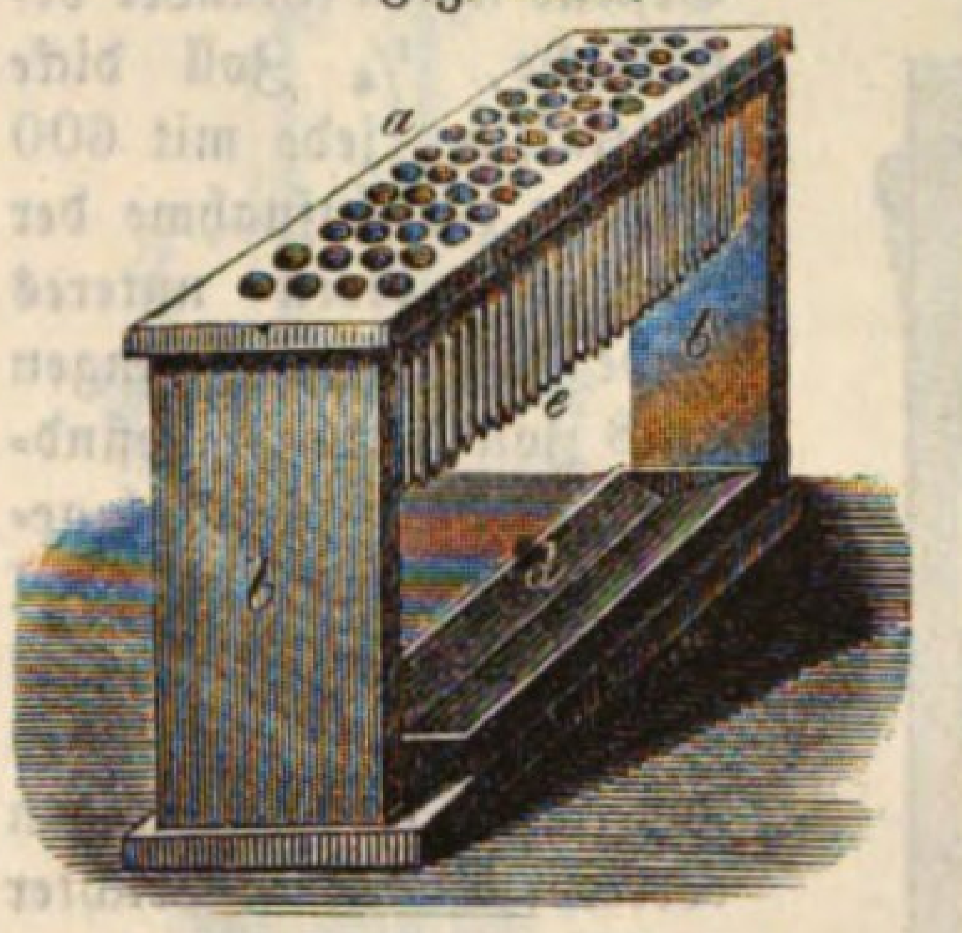
Bei einer anderen Einrichtung hat der Talgtrichter einen Steg (Fig. 1131), durch dessen centrale Oeffnung man den Docht steckt, dessen eines Ende durch Eintauchen in Talg einen Wulst (S. 1306) erhal-

Fig. 1131.



ten hat, welcher nicht durch die centrale Oeffnung hindurch geht. Das andere Ende wird, wie oben angeführt, unten durch die Form gezogen. Zuweilen fehlt der Dochthalter im Trichter ganz und man hält dann den Docht durch einen quer über die Form gelegten Holz- oder Drahtstift. Eine Anzahl solcher Formen *e* (Fig. 1132) wird nun in Löcher eines mit einer Eisenplatte *a* bedeckten Gestelles *b* eingehängt, auf dessen Boden sich ein Blechtrog *d* befindet. Aus einer 5 bis 6 Quart haltenden Gußpfanne gießt man den flüssigen Talg in die Formen, wobei derselbe weder zu heiß, noch zu kalt sein darf, weil sich in ersterem Falle der Einfluß auf die Ausdehnung der Formen mehr geltend macht und die Kerzen weniger leicht aus den Formen nehmen lassen, in letzterem der Docht nicht gehörig mit Fett umgeben wird. Noch bevor das Fett ganz starr geworden, macht man die Dochte durch Ziehen an deren hervorragendem Ende straff und bewirkt dadurch, daß sie besser in die Mitte kommen.

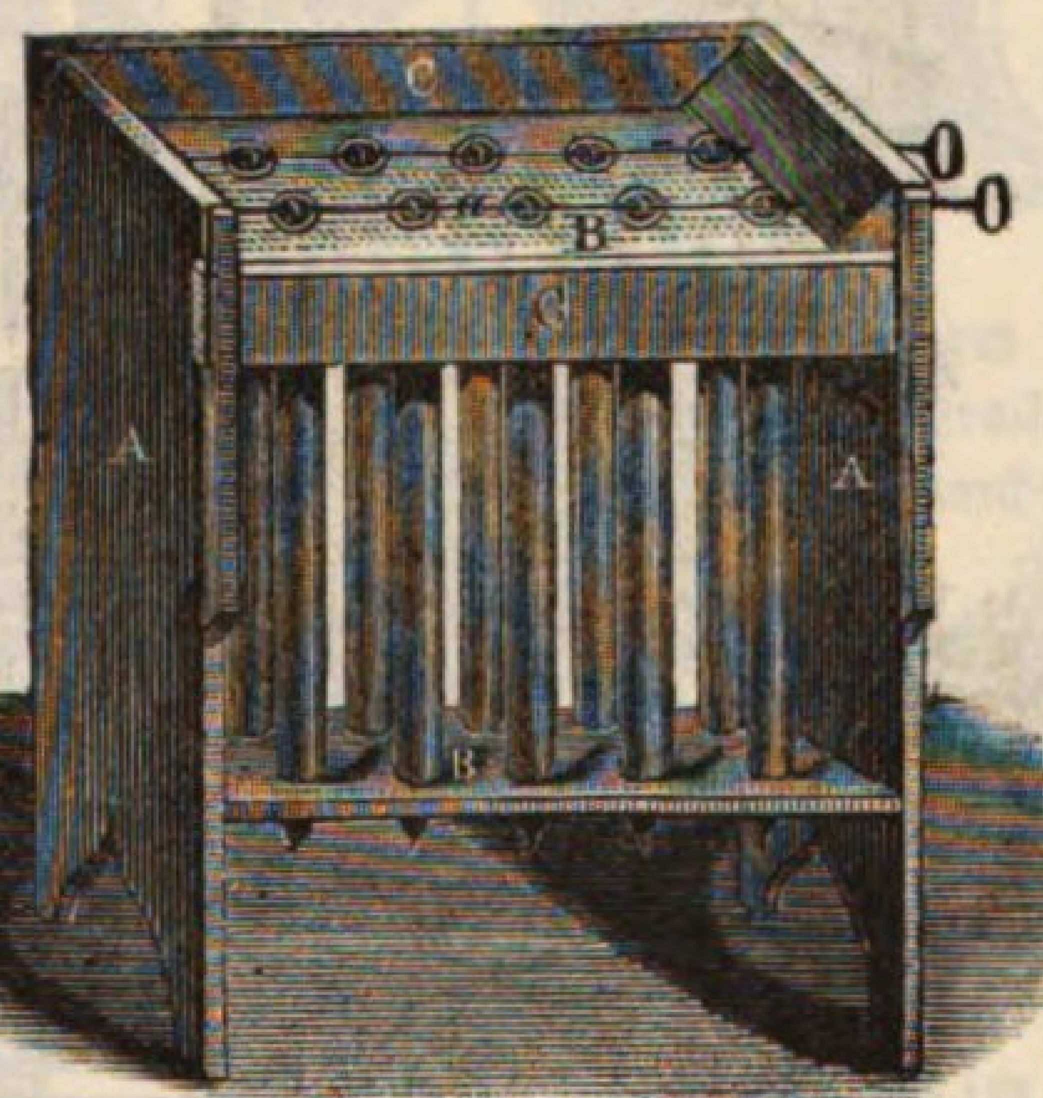
Fig. 1132.



Nach dem Erkalten, welches je nach der Temperatur der Luft verschiedene Zeit und bei zu heißem Guß ein Eintauchen der Formen in kaltes Wasser erfordert, werden die Kerzen aus den Formen genommen, in eine kleine Lade gelegt und die Gußköpfe mittelst eines scharfen Messers abgeschnitten.

Nach einem amerikanischen Verfahren werden die Formen ohne Talgtrichter in Löcher einer Eisenplatte *B* (Fig. 1133), welche in einem Holzgestell *A C*

Fig. 1133.

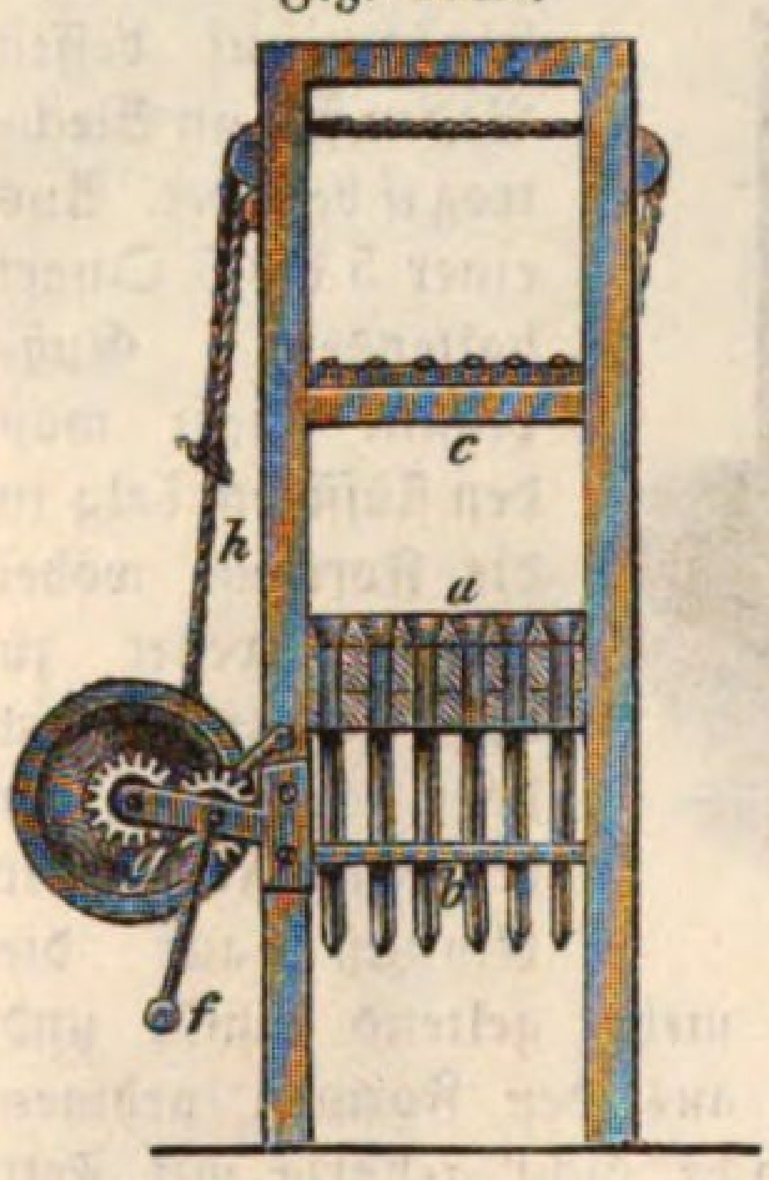


mit Boden befestigt ist, gestellt. Die Dochte sind an gemeinschaftlichen Drähten *a* aufgehängt. Die Eisenplatte *B* ist an drei Seiten mit festen Rändern *C* umgeben; an der einen Seite läßt sich der Rand weg-

nehmen, wenn nach dem Gießen das Fett von dem Tische *B* entfernt werden soll.

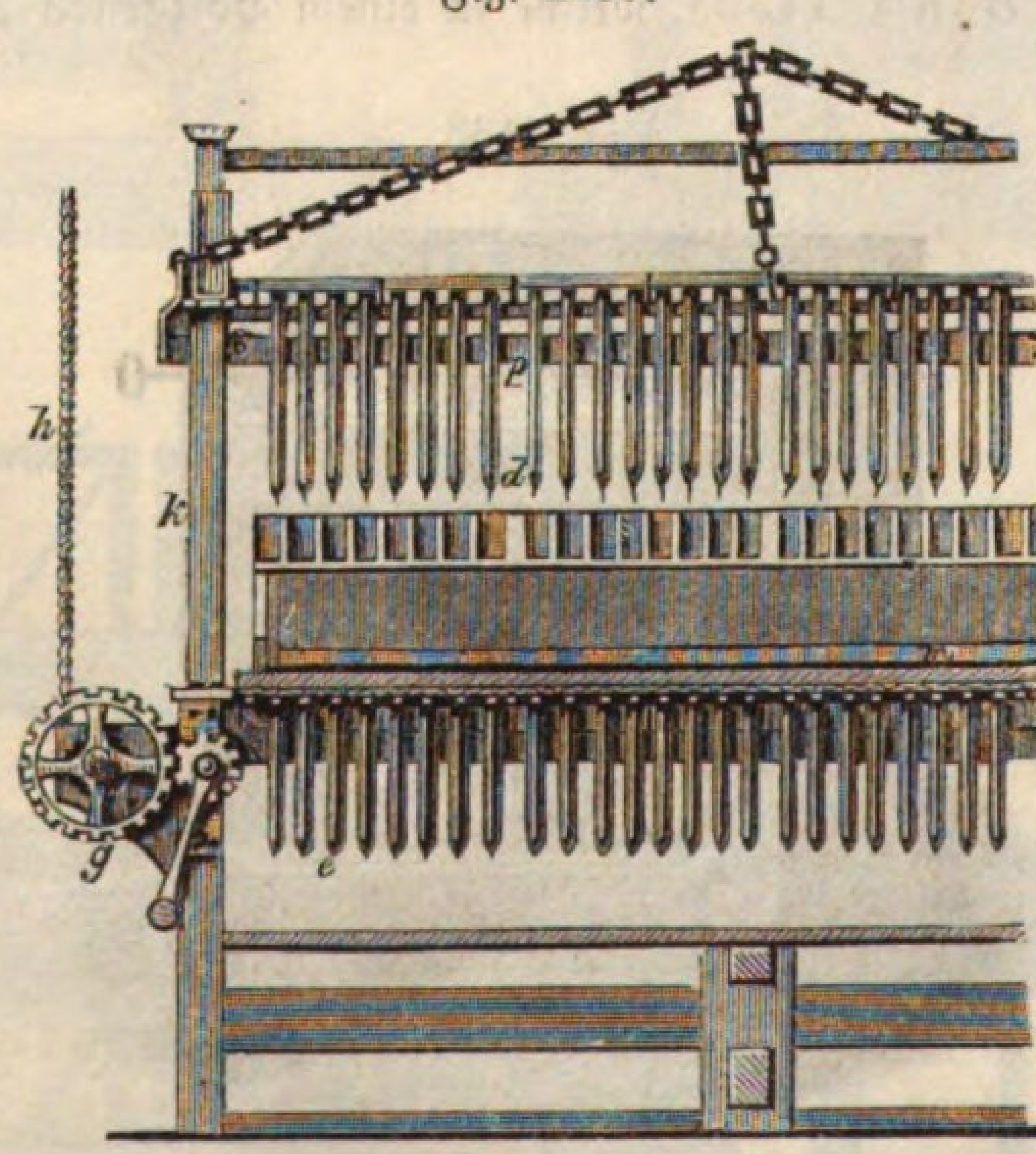
Mechanische Vorrichtungen ohne continuirlichen Gang zur größeren Förderung sind mehrfach in Anwendung gekommen. Die nachstehende Maschine (Fig. 1134) vermag bei einem Arbeiter in $1/6$ Stunde 600 Stück Kerzen zu liefern. *a* drei in einem 6-füßigen 7 Fuß hohen Gestelle neben einander befindliche, $1/4$ Zoll dicke Holztafeln, jede mit 600 Löchern zur Aufnahme der Formen, deren unteres Ende durch Oeffnungen im 8 Zoll darunter befindlichen Boden *b* vertical gehalten wird. Auf die Tafel *a* bringt man alsdann das bewegliche Brett *c*, welches mit den Formöffnungen correspondirende Trichter enthält und mit einem eisernen Rahmen umgeben ist, welcher den zum Halten der Dochte dienenden Drähten zur Unterlage dient. Auf das mit Rand versehene Brett *c* gießt man alsdann das flüssige Fett, welches sodann die Formen füllt. Ist der Talg erstarrt, so windet man das durch sechs auf dem Tische *a* befestigte Stifte geleitete Brett *c* mittelst Kurbel *f*, Vorgelege *g* und über Rollen gehende Seile etwa 18 Zoll in die Höhe, worauf die daran frei hängenden Kerzen mit einem großen Messer auf einmal von dem Brette *c* getrennt werden.

Fig. 1134.



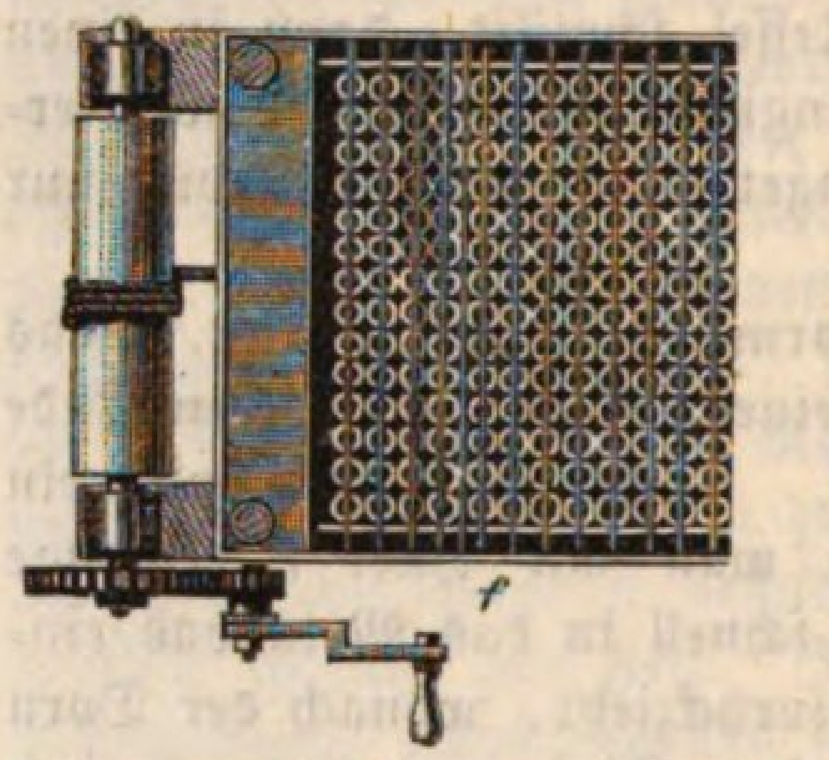
Von ähnlicher, noch zweckmäßigerer Einrichtung ist die in Fig. 1135 und 1136 dargestellte Vorrichtung.

Fig. 1135.



Die Formen *e* sind in einem Tische mittelst Schrauben befestigt. Auf diesen Tisch wird mittelst Getriebes *g* und Seiles *h* die an Ketten hängende bewegliche Platte *p*, welche mit den Formenöffnungen communicirende Talgtrichter hat, herabgelassen. Nachdem die Dochte an Stäben aufgehängt (*f* in Fig. 1135), gießt man auf die Platte *p* flüssigen Talg, läßt sich die Formen damit füllen, windet nach dem Erkalten der Kerzen die in Leitungen *k* gehende Platte *p* in die Höhe, schneidet mittelst eines großen, an einem Scharnier beweglichen Messers, sämmtliche Lichter *d* ab und läßt dieselben in einen untergeschobenen, mit entsprechenden Löchern *n* versehenen, auf *m* ruhenden Kasten *l* fallen, welcher gleich die Formen bedeckt und dadurch vor Schmutz schützt.

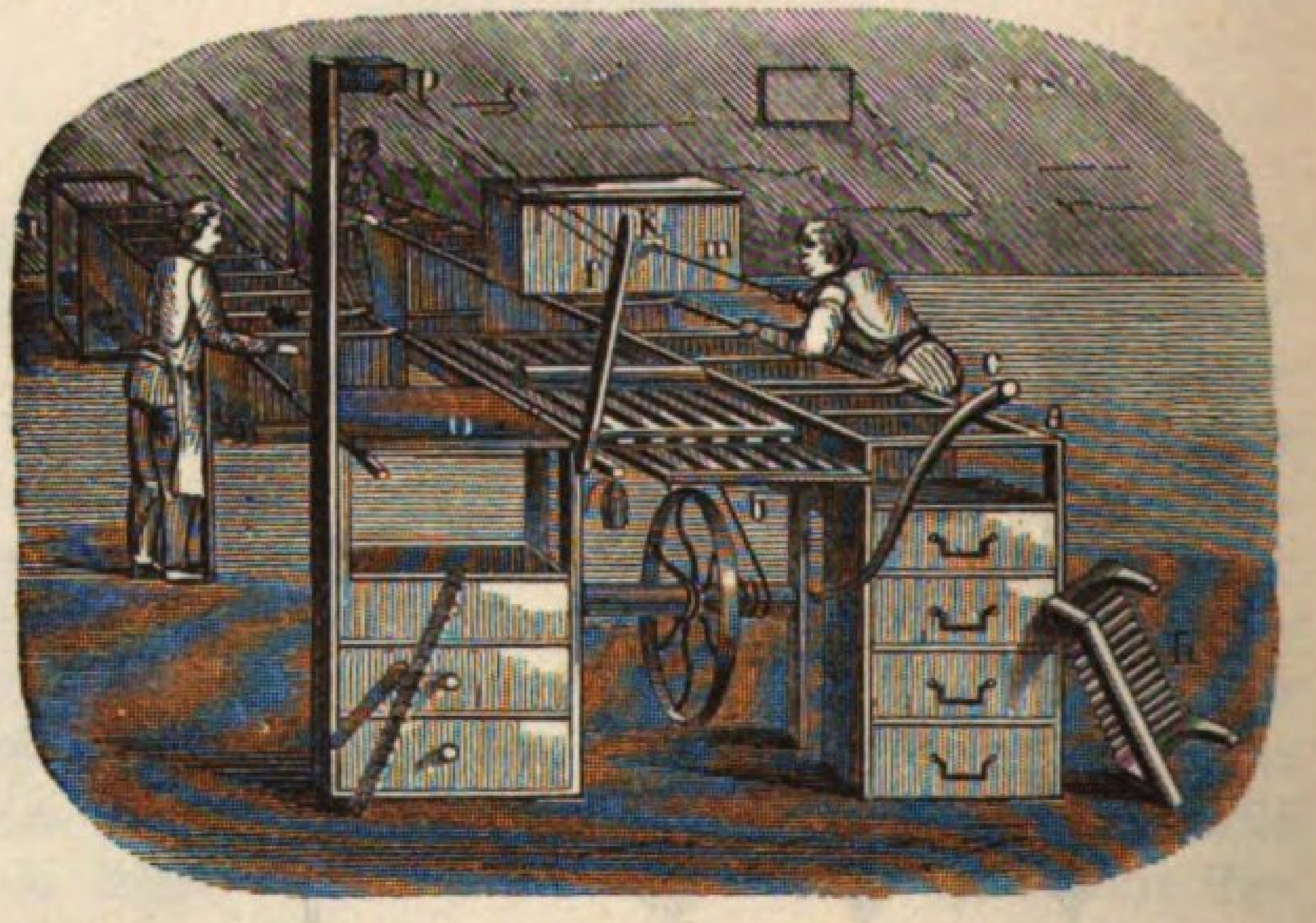
Fig. 1136.



Maschinen mit continuirlichem Gange — wobei das Gießen mit fortlaufendem Dochte für eine große Zahl von Kerzen zu gleicher Zeit ausgeführt wird und das Abschneiden der Dochte erst von den erkalteten und aus den Formen genommenen Kerzen geschieht — gestatten bei Ersparung an Zeit und Arbeit eine noch größere Production, als die im Vorgehenden angeführten Gießmaschinen. Die Kerzen werden dabei nach dem Erkalten seltener durch Ausziehen, als, weil der Docht in dem weichen Talg leicht nachgiebt, durch Ausstoßen aus den Formen geschafft, indem sich ein beweglicher Theil (Stopfer) mit der Spitze der Form kolbenartig in diese einschiebt. Verschiedene Stopfereinrichtungen sind von Goddard, Broomann (Polyt. Centralbl. 1860, S. 798) angegeben.

Morgan's Maschine (Fig. 1137) ist eine der ersten Einrichtungen dieser Art. Es befinden sich in

Fig. 1137.



Rahmen *h* 18 Formen in einer Reihe; an ersteren sind runde Kästen angefügt, welche 18 Spindeln, jede mit 16 Ellen Docht versehen und für je eine Form bestimmt, enthalten. Die Formen bestehen aus zwei Theilen, einem etwas conischen Cylinder und dem die Spitze bildenden Endstückchen mit einer Oeffnung für den Docht, welches sich in die Form einschieben läßt. Nachdem die Dochte durch die Spitze eingeführt und am weiten Ende der Formen befestigt sind, werden die Rahmen auf parallelen Stangen *a* zum Füllgefäß *k* geführt, mittelst

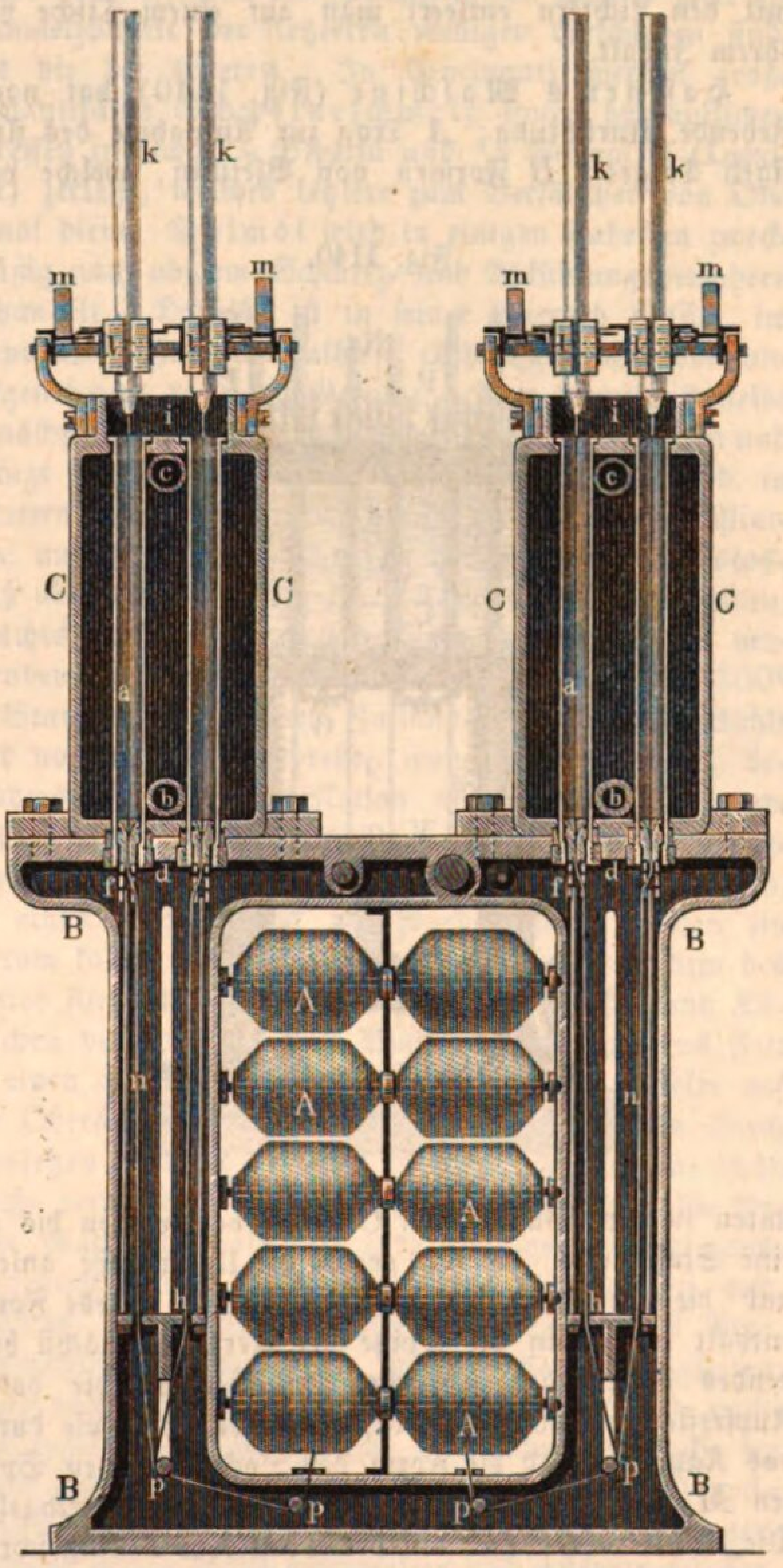
eines Druckes durch die Stange *m* 18 Klappenventile geöffnet, die Formen gefüllt, die Klappen wieder geschlossen, die dochthaltenden Zwingen nebst übergelaufenem Fett entfernt und die Formen auf Schienen der Druckmaschine zugeführt, wobei völliges Erstarren des Fettes eintritt. Der Rahmen mit den Formen wird horizontal auf die Platte *o* gestellt, beide seitlich auf die Platte der Ziehmaschine geschoben und hier mittelst des übergelegten Armes *f*, der gegenüber in einen Krampen eingreift, festgestellt. Mittelst des Hebels *c* setzt man das Druckwerk in Bewegung, drückt gegen die bewegliche massive Spitze der Formen, treibt dadurch die Kerzen aus denselben heraus auf ein Brett, wo sie, ähnlich wie oben, mittelst eines Armes festgehalten werden, schneidet mittelst eines runden Messers oder einer Scheere die Dochte ab, deren Enden wieder durch eine Zwinge ꝛc. oben in den leeren Formen befestigt werden, und führt letztere nach dem Gießkasten zurück, nachdem der Arm *f* gelöst.

Neuere Maschinen dieser Art sind von Riedig (Polyt. Centralbl. 1865, S. 318), von Seeger (Polyt. Centralbl. 1861, S. 1225) und Haffner (Dingler's Journ. 178, 184) construirt.

Seeger's Maschine kann je nach ihrer Größe in einer Minute 500 bis 2000 und mehr Kerzen liefern. Der auf einem Wagengestell ruhende Gießkasten enthält am Boden mehrere Reihen Löcher in bestimmter Entfernung von einander, unter denen sich bewegliche Schieber ebenfalls mit Löchern befinden. Je nach der Stellung der Schieber kann man deren Löcher mit denen im Kasten correspondiren lassen oder nicht und somit den Fettabfluß herstellen und abschließen. Mittelst Regulatoren an der Schließvorrichtung und am Wagengestell läßt sich nun der Gießkasten so über den Formen aufstellen, daß der senkrechte Fettstrahl an der Hinterwand jeder Form einströmt, so daß an deren Vorderwand die Luft entweichen kann. Nach dem Füllen eines Formrahmens werden die Löcher im Kasten geschlossen, der Regulator gelöst, der Gießapparat vorwärts gerückt und eine neue Formzahl gefüllt.

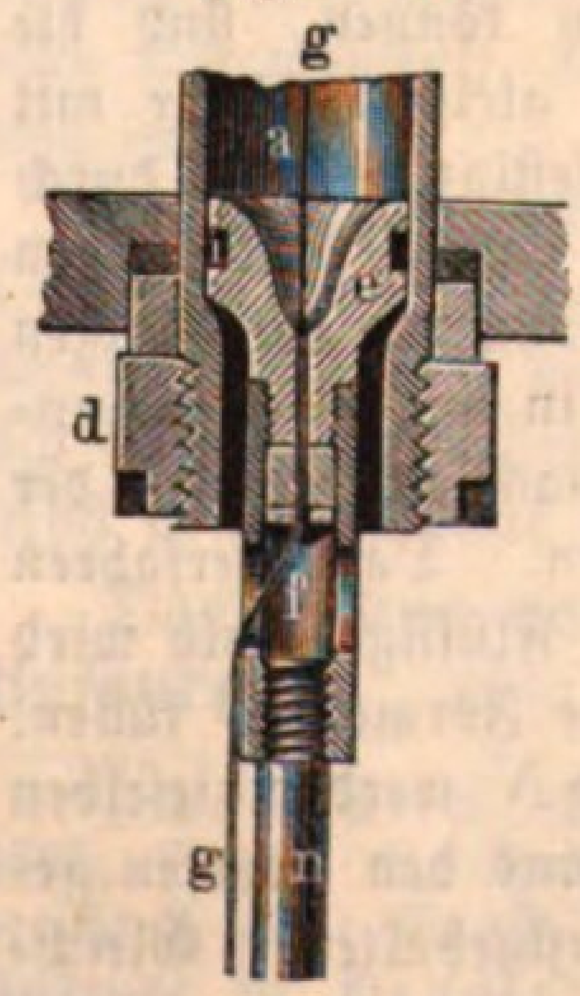
Riedig's Maschine (Fig. 1138) trägt auf einem mit 10 dochthaltenden Spulen *A* versehenen Gestell *BB* an den langen Seiten je einen Formkasten *C* mit 50 Formen *a*, letztere in zwei Reihen neben einander und mit Wasser zu kühlen, welches durch die Röhre *b* ein- und erwärmt durch c abfließt. Im unteren, in einem Ansatze *d* der Deckelplatte des Gestelles *BB* eingelassenen Theil der Formen befindet sich ein kolbenartig beweglicher, die demnächstige Kerzenspitze bildender Theil *e* (Fig. 1139) mit dem an beiden Seiten geschlitzten hohlen Ansatz *f*, durch dessen einen Schlitz der Docht *g* von den Spulen *A* über die Rollen *p* durch ein Loch in der Formspitze eingeführt und durch den anderen ein Gummipfropf eingebracht wird, welcher beim Zusammenpressen einen dichten Schluß um den Docht herum bildet. Die in die Hülse *f* eingeschrobene Drahtstange *n* ist an dem Träger *h* befestigt, welcher sich mittelst einer Kurbel auf und nieder schieben läßt. Nachdem nun durch Eingießen des flüssigen Talgs in den Kasten *i* sich die 50 Formen jedes Formkastens gefüllt haben und hinreichende Abkühlung eingetreten, windet man den Träger in die Höhe, wobei die Kerzen *k* durch das bewegliche Stück *e* herausgeschoben und mittelst einer Klemmvorrichtung gehalten werden. Diese besteht aus

Fig. 1138.



mit Plüsch gefütterten Leisten *l*, welche durch Federn auseinander gehalten und mittelst Reibungsrollen und Schließen, durch die Handhabe *m* seitlich zu verschieben, einander genähert werden. Die Stellung dieser in unserer Quelle genau beschriebenen Klemmvorrichtung muß aufs Genaueste geschehen, damit die Kerzen weder zu fest, noch zu locker gehalten werden und der Docht immer im Mittel zu stehen kommt. Beim Beginn des Gießens muß dessen oberes Ende an einem über die Form gelegten Stäbchen befestigt werden, während später der Docht

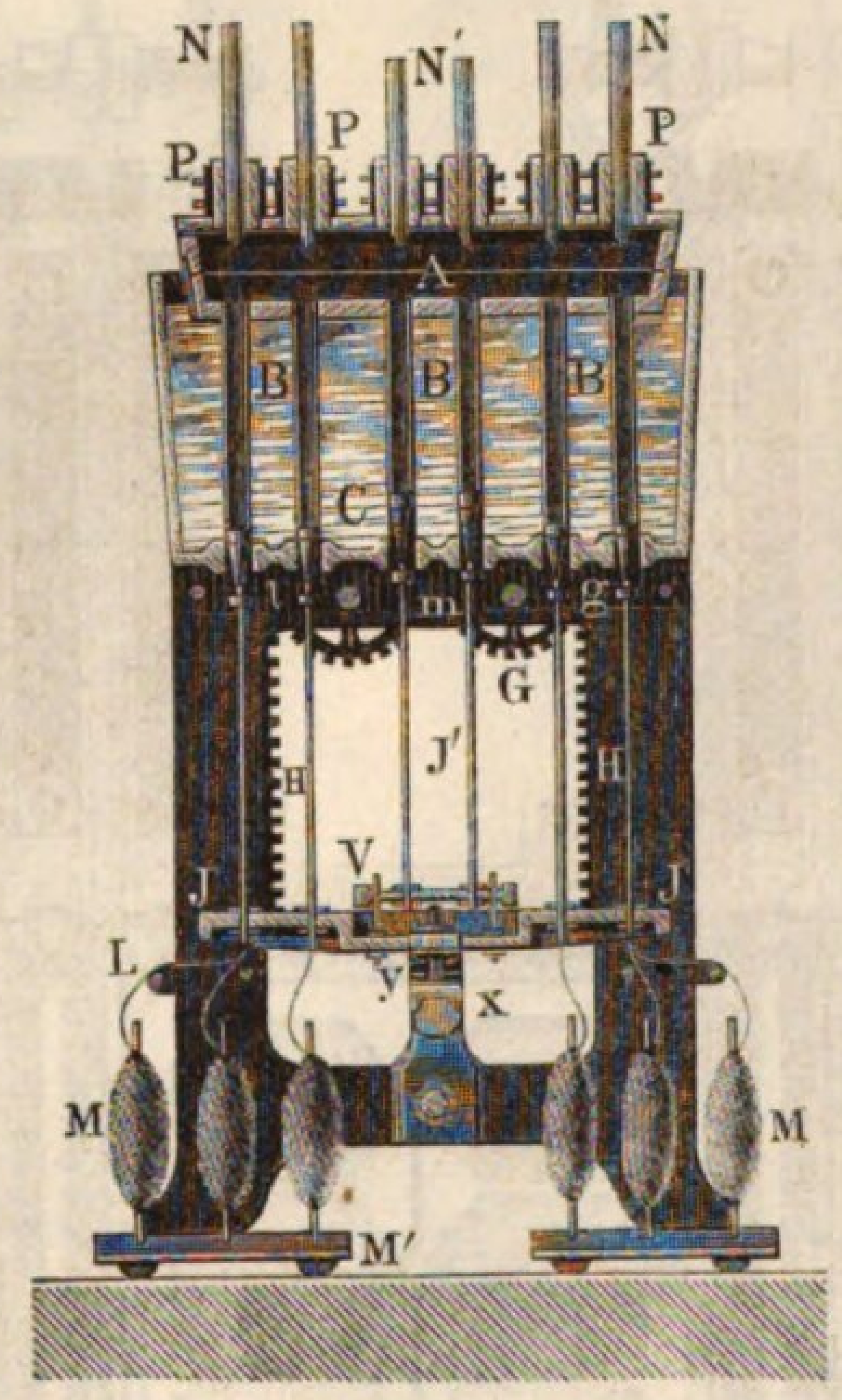
Fig. 1139.



immer von selbst nachgezogen und während des zweiten Gusses von den Kerzen des ersten Gusses gehalten wird, welche nach abgeschnittenem Docht erst in der Klemmvorrichtung weggenommen werden, nachdem diejenigen vom zweiten Guß erkaltet sind, und so fort. Die Klemme mit den Lichtern entleert man auf einem Tische von ihrem Inhalt.

Haffner's Maschine (Fig. 1140) hat nachstehende Einrichtung: *A* Trog zur Aufnahme des flüssigen Talges; *B* Formen von Bleizinn, welche von

Fig. 1140.



unten in den Wasserkasten *C* geschroben werden bis an eine Stoßscheibe, die sich gegen die Unterfläche anlegt und die Oeffnung hermetisch verschließt. Jede Form enthält unten ein die Spitze der Kerze demnächst bildendes bewegliches Käppchen, welches an die hohle Kupferstange *l* angelöthet ist, durch welche, sowie durch das Käppchen und die Form der Docht von den Spulen *M*, auf dem Wagen *M*¹ beweglich, hindurchgeht. Die Kupferröhren sind auf der Plattform *I* eingeschroben, welche mittelst Getriebes *G* und Zahnstange *H* in die Höhe getrieben werden kann, wobei die Kerzen durch die an den Stangen befestigten Käppchen aus den Formen geschoben werden. Um Kerzen von verschiedener Länge gleichzeitig gießen zu können, sind die beiden mittleren Stangen *J'* von gleicher Länge mit den übrigen in einem Wagen *V* befestigt, welcher durch Schrauben *X* mehr oder weniger hoch gestellt werden kann. Wird nun behuf Herausdrückens der Kerzen aus den Formen die Plattform *J* in die Höhe gewunden, so wird von deren Boden *y* nach einiger Zeit der Wagen *V* gefaßt und mit gehoben. Das Verfahren beim Gießen ist demnach folgendes: Flüssiger Talg wird in *A* gegossen, von wo aus sich die Formen *B* füllen. Nach dem Erkalten der Kerzen *N* und *N'* werden dieselben durch Aufwinden der Plattform *J* aus den Formen geschoben und in den Klemmen *P* festgehalten. Gleichzeitig werden die Dochte durch die entleerten Formen von unten nachgezogen, ein neuer Guß wird ausgeführt, nach dem Erkalten desselben schneidet man die Dochte unter den noch in den Klemmen enthaltenen Kerzen ab, entfernt diese und schiebt die Kerzen vom zweiten Guß heraus und so fort.

Von ähnlicher, noch einfacherer Einrichtung ist die von Saase (Deutsche Industriezeitg. 1861, S. 100; Wagner's Jahresber. 1865, S. 706) in Deutschland eingeführte amerikanische Gießmaschine, welche bei der Stearinkerzenfabrikation näher beschrieben werden soll.

B. Stearinkerzen (eigentlich Stearinsäurekerzen).

Material. Das Rohmaterial zu den Stearinsäurekerzen liefern:

a) Talg (II. 1040; III. 1311), welcher drei neutrale Fette, nämlich etwa 75 Proc. Stearin (stearinsaures Glycerylorbd) und Palmitin (palmitinsaures Glycerylorbd) und 25 Proc. Olein (oleinsaures Glycerylorbd) enthält. Während Stearin (II. 1034), bei 55° C. schmelzend, und Palmitin (II. 1031), bei 46° C. schmelzend, die festen Bestandtheile des Fettes ausmachen, so ist das Olein flüssig und macht die Fette um so weicher, je mehr davon vorhanden. In den Oelen bildet dasselbe den Hauptbestandtheil. Hammeltalg, namentlich Nierentalg, ist wegen größeren Gehalts an festen Fettsäuren besser als Rindertalg, beide kommen jedoch gewöhnlich im Gemenge mit einander (z. B. russisches Unschlitt) zur Verwendung.

Die Stearinindustrie bezweckt nun entweder bloß die Abscheidung des flüssigen Oleins von dem festen Stearin und Palmitin, oder, wie meist der Fall, die Isolirung der festen Fettsäuren (Stearin- oder Talg- und Palmitinsäure), wobei Oelsäure, sowie die gemeinschaftliche Base, das Glycerylorbd im hydratischen Zustande als Glycerin (II. 1411), als nutzbare Nebenproducte weiter verwendet werden. Man erhält vom Stearin 95,7 Proc. Stearinsäure, vom Palmitin 94,8 Proc. Palmitinsäure und vom Olein 90,3 Proc. flüssige Oelsäure. Wegen ihres höheren Schmelzpunktes, ihrer größeren Härte und Weiße und der Eigenschaft, keine Fettflecke zu machen, geben Stearinsäure (II. 1032), bei 69,2° schmelzend, und Palmitinsäure (II. 1029) ein ausgezeichneteres Kerzenmaterial, als Talg (S. 1311), vergasen wegen Mangels an Glycerin vollständiger und lassen die Anwendung eines dünnen, gebeizten selbst verbrennenden Dochtes zu (S. 1305).

Die aus Talg abgeschiedene Stearinsäure enthält nach Vorstehendem immer Palmitinsäure, deren Trennung mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist und deshalb beim fabrikmäßigen Betriebe nicht geschieht, was auch um so weniger nöthig ist, als diese bis auf ihre Zusammensetzung und den Schmelzpunkt in ihren sonstigen Eigenschaften mit der Stearinsäure nahezu übereinstimmt. Dagegen muß die flüssige Oelsäure (II. 1034) möglichst vollständig abgeschieden werden. Dieselbe wird gewöhnlich zu Seife versotten, ist jedoch neuerdings durch Behandeln mit Untersalpetersäure in Gestalt von Elaidinsäure (II. 1036) als

festes Kerzenmaterial*) nutzbar gemacht. Auch läßt sich die Oelsäure in feste Palmitinsäure**) (II. 1035) und Sebacylsäure (II. 1035) umwandeln.

Je reicher der Talg an hartem stearinhaltigen Fett, um so größer ist die Ausbeute an nutzbarer Stearinsäure und um so ökonomischer der Proceß, weil die als Nebenproduct erfolgende Oelsäure einen weit geringeren Werth hat, als die feste Fettsubstanz, eine gewisse Menge Stearinsäure in Lösung erhält und zu ihrer Abscheidung durch Verseifung nutzlos mehr Kalk und Schwefelsäure erforderlich sind. Während, wie bemerkt, reine Stearinsäure bei nahe 70° C. schmilzt, so schmelzen die im Handel vorkommenden besten Stearinkerzen wegen eines Gehalts an Palmitin- und Oelsäure schon bei 55 bis 57° C. Das Geschichtliche der Stearinkerzenfabrikation ist S. 1302 mitgetheilt.

b) Palmöl***) (II. 1055) ist wegen schwierigen Bezugs größerer Quantitäten Talgs neuerdings wegen seines niedrigen Preises häufig zur Darstellung von fester Palmitinsäure als Kerzenmaterial benutzt. Das Oel enthält durchschnittlich 60 Proc. Palmitin und 40 Proc. Olein. Wegen niedrigeren Schmelzpunktes, geringerer Weiße und minderen trocknen Ansehens stehen die Palmitinsäurekerzen den Stearinsäurekerzen in Qualität nach. Dem Palmöl ähnlich ist das Cocosnußöl.

c) Sonstige Materialien. Bouis†) stellt durch Verseifen von Ricinusöl Fettsäure mit sehr hohem Schmelzpunkt (127°) dar, geeignet zum Versetzen des Talgs und als Zusatz zur Stearinsäure behuf Verhinderung deren Krystallisation. — Tabourin und Lembert (Polyt. Centralbl. 1859, S. 285) und Bolley (Dingler's Journ. 153, 215) empfehlen zum Degummiren der Seide gebrauchte Seifenwasser zur Darstellung von Fettsäure, zu deren Geruchlosmachung Teall (Dingler's Journ. 158, 444) ein Verfahren angegeben hat.

Darstellung von Stearin (stearinsaurem Glyceryloxyd). Durch Abscheidung des flüssigen Oleins vom Stearin und Palmitin im Talg erhält man ein Material von besserer Qualität als Talg, aber minderer als Stearin- und Palmitinsäure, welches für sich oder im Gemisch mit Talg oder Stearinsäure als Kerzenmaterial benutzt wird. Man scheidet im Talg das flüssige Olein vom festen Stearin und Palmitin entweder unter hydraulischen Pressen oder schmilzt den Talg in größeren Quantitäten ein und läßt in erwärmtem Raume langsam und ruhig erkalten, wobei das Stearin sich in kleinen rundlichen Körnern abscheidet und von dem anhaftenden flüssigen gelblichen Olein durch langsames Pressen in Säcken theilweise getrennt wird. Diese Scheidungsmethode ist nicht vollkommen, weil sich Stearin und Palmitin nicht krystallinisch, sondern in amorphem Zustande vom Olein scheiden und immer Stearin im Olein gelöst bleibt. Kühlt man die flüssige Masse zu stark ab, so nimmt die Oelsäure einen das Auspressen erschwerenden schmierigen Zustand an. Stearin- und Palmitinsäure trennen sich leichter von Oleinsäure, als Stearin und Palmitin von Olein, weil die Schmelzpunkte der letzteren weniger verschieden sind, als die der ersteren. In Cincinnati werden große Quantitäten Schweineschmalz unter hydraulischen Pressen in etwa $^3/_7$ Stearin und $^4/_7$ Schmalzöl (Lard-oil) zerlegt, welches letztere zum Verfälschen von Olivenöl dient. Palmöl wird in einigen Fabriken zweckmäßig nach obigem Schmelz- und Abkühlungsverfahren behandelt. Dasselbe ist in seiner Heimath flüssig, im importirten Zustande halbfest, röthlichgelb und von unangenehmem ranzigen Geruche. Man schmilzt dasselbe zunächst in Holzbütten mit Dampf um, läßt erkalten und bringt die Masse in Quantitäten von etwa 30 Pfd. in Matten unter einer hydraulischen Presse zwischen Platten, um durch kaltes Pressen den Faserstoff der Cocosnuß abzutrennen, sowie einen Theil Olein abzuscheiden, welches sehr rein und als Maschinenschmiere zu verwenden ist. Der Rückstand wird nochmals bei 100° 4 Stunden in flüssigem Zustande erhalten, abgekühlt und nochmals kalt gepreßt, wobei ein unreineres, besonders zur Seifenfabrikation anwendbares Olein erhalten wird. Behuf des Bleichens wird die ausgepreßte Masse bei 100° C. mit Dampf eingeschmolzen, in einen großen Trog abgezogen, durch welchen ein Strom kaltes Wasser in doppelter Stärke von dem des Fettes fließt und dadurch letzteres in Flocken und Kügelchen verwandelt. Der Wasserstrom nimmt das Fett in einen anderen Behälter mit, worin sich dasselbe auf der Oberfläche abscheidet und seine gelbe Farbe durch Aussetzen an Licht und Luft in kurzer Zeit in eine schön weiße verwandelt wird. Zuweilen wird dann die körnige Masse nochmals heiß (bei 29°) gepreßt, die ausgepreßten Kuchen mittelst Dampfes geschmolzen und, nachdem schon etwas Wasser hinzugegossen, 2 Proc. Schwefelsäure hinzugesetzt, welche alle Unreinigkeiten, sowie noch anwesendes Glycerin zu Boden führt, nachdem man gut umgerührt hat und dann die Masse der Ruhe überläßt. Das dann abgezogene Fett wird nochmals mit heißem Wasser und Dampf gewaschen, abgezogen, in einem reinen Gefäß geschmolzen und erstarren gelassen.

Cocosnußöl (Cocosbutter) wird in ähnlicher Weise, wie Palmöl, auf Cocostearin verarbeitet, aber wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes mit anderen, schwerer schmelzbaren Fetten, z. B. Stearin aus Talg oder Stearinsäure, vermischt und so zur Kerzenfabrikation verwendet.

Während die Fettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oelsäure) im Weingeist leicht löslich sind und in dieser Lösung auf blaues Lackmuspapier sauer reagiren, lösen sich die neutralen Fette (Stearin, Palmitin und Olein) selbst in der Wärme nur wenig in Weingeist.

Darstellung von Stearinsäure (und Palmitinsäure)*). Wie bereits (S. 1303) bei der Ge-

*) Wagner's Jahresber. 1857, S. 455. 457; 1859, S. 600; 1863, S. 667; 1864, S. 647; Polyt. Centralbl. 1859, S. 1028; Dingler's Journ. 158, 444; 163, 454.

**) Jünemann im Polyt. Centralbl. 1866, S. 985.

***) Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterb. 2, 421; Härten des Palmöls im Polyt. Centralbl. 1861, S. 430.

†) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 54, 48; Wagner's Jahresber. 1855, S. 413; 1857, S. 455.

*) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 5; Hofmann, Londoner Ausstellungsbericht 3, 488; Staß, Londoner Ausstellungsber. 1862, im Auszuge in Dingler's Journ. 175, 68; H. L. Buff,

schichte der Kerzenbeleuchtung angegeben, stellte man die Stearinsäure anfangs durch Verseifen des Fettes (siehe Glycerin und Seife) mittelst Alkalien und Zerlegen des dabei gebildeten fettsauren Alkalis durch Säure (Bd. II. S. 1029) dar. Dieses Verfahren ist jedoch wegen geringer Ausbeute an fetten Säuren, sowie wegen Kostspieligkeit der Rohmaterialien und großen Verbrauchs theurer Reagentien längst verlassen worden. Bessere ökonomische Resultate erhält man beim Verseifen mit Kalk, namentlich bei Anwendung von Hochdruck behuf Ersparung von Kalk und Schwefelsäure. Durch bloße Verseifung mit Schwefelsäure (saure Verseifung) ohne Alkali und Kalk und Destillation der Fettsäuren namentlich mit überhitztem Dampf beschränkte man den Verbrauch an Reagentien und ermöglichte die Anwendung minderer Fettsorten, Fettabfälle. Statt der Schwefelsäure kann an manchen Orten das Chlorzink wegen größerer Billigkeit, gefahrloseren Transports &c. Vorzüge haben. Auf das Minimum der Einfachheit wurde der Proceß durch bloße Verseifung mittelst durch Hochdruck überhitzten Wassers gebracht. Zur Zeit wird bei der Stearinsäurebereitung noch nach verschiedenen Systemen gearbeitet und es muß der nächsten Zeit die Herausfindung der besten Methode vorbehalten bleiben.

Operationen bei der Stearinsäuredarstellung. Diese bezwecken zunächst die Abscheidung von Stearin-, Palmitin- und Oleinsäure aus den Fetten nach einer der eben angeführten Methoden, dann die Trennung der festen Stearin- und Palmitinsäure von der flüssigen Oleinsäure.

Diese Scheidungen können nach folgenden Methoden geschehen:

A. Verseifen mit Aetzalkalien. Aus oben (S. 1303) angegebenen Gründen ist das 1825 von Gay Lussac patentirte Verfahren, Fett im gewöhnlichen Zustande mit Aetzalkalien zu verseifen, längst verlassen. Neuerdings hat jedoch Mège-Mouriès*) nachzuweisen versucht, daß ein weit günstigeres Resultat, namentlich ein weit größeres Ausbringen an Stearinsäure (65 statt 45 bis 48 Proc.) aus Talg und eine sehr reine Oelsäure zur Seifenbereitung erfolgen, wenn man den Talg im emulsirten, kugelförmigen, globulirten Zustand anwendet, in welchem der Verseifungsproceß (globuläre Verseifung) mit kochsalzhaltiger Natronlauge rascher und vollständiger verläuft. Man soll bei diesem Verfahren weniger Apparate gebrauchen, keinen Verlust an Fettsäure haben, die ganze Menge der im Fette enthaltenen Stearinsäure, also 3 Proc. mehr als durch Destillation erhalten u. dgl. m. Eine Fabrik in der Nähe von Paris liefert nach dem neuen Verfahren, bei welchem die Darstellung einer zur Seifenbereitung anzuwendenden Oleinsäure die Hauptsache ist und die Erzeugung von Stearinsäure in zweiter Linie steht, täglich 1500 Kil. Fettsäure. Dasselbe hat noch viele Widersacher; namentlich haben de Milly (Dingler's Journ. 176, 145) und Legrand das Unökonomische des Verfahrens gegen die Kalkverseifung nachzuweisen versucht. Man verwandelt den gewöhnlichen Talg leicht in den globulirten Zustand durch Mischen geschmolzenen Talgs von 45° C. mit Wasser von gleicher Temperatur, welches 5 bis 10 Proc. Seife enthält.

Neuere Untersuchungen von Knapp*) und Perutz**) bestätigen die Angaben von Mège-Mouriès, nach welchen es sich empfiehlt, behuf besserer Verseifung Fett und Lauge vor dem Versieden unter geringer Erwärmung bis 60° und 1 Stunde Umrühren während der Nacht stehen zu lassen, um den kugelförmigen Zustand herbeizuführen, dann erst das Sieden zu beginnen. Die große Wirksamkeit des kugelförmigen Zustandes beruht nicht sowohl in der Kugelform, als in der mikroskopischen Kleinheit der Talgkügelchen, in deren Folge dieselben bis in ihren Mittelpunkt von der Lauge angegriffen werden.

B. Verseifen mit Kalk, und zwar:

1) Gewöhnliche Kalkverseifung***), noch allgemein im Gebrauch in Frankreich, Oesterreich und Italien, dagegen meist verlassen in England, Belgien, Schweden und Holland. Dieselbe ist sicher, leicht ausführbar und giebt gute Producte, dagegen bei Kostspieligkeit und dem Erforderniß reiner, theurer Rohstoffe verhältnißmäßig geringe Ausbeute.

Dieses Verfahren erfordert nachstehende Operationen:

a) Schmelzen und Verseifen des Talges. Dieses geschieht gewöhnlich in offenen Gefäßen, in hölzernen mit Blei ausgefütterten Bottichen, für 1000 Pfd. Talg von 5 Fuß Weite und 3 Fuß Höhe, oder, wie zu Villette bei Paris, in aus Steinplatten zusammengesetzten und mit Cement gedichteten viereckigen Behältern von 370 Cubikfuß Inhalt für 4000 Pfd. Talg, 600 Pfd. Kalk und 4000 Pfd. Wasser. Palmöl wird zuvor ausgepreßt. Man vermeidet eiserne Gefäße und eisenhaltige Ingredienzien (Kalk), weil diese leicht in Berührung mit Fettsäure rosten und letztere sich sehr gern mit kaum wieder abzuscheidendem, gelblich färbendem Eisenoxyd verbinden.

Man thut zunächst das Fett mit 15 Proc. Wasser in den Bottich (Fig. 1141), leitet in ein auf dem Boden befindliches, mit Löchern versehenes Bleirohr Dampf ein, fügt, sobald Schmelzung des Talges und Kochen des Wassers eingetreten, 15 Proc. eisen- und kohlensäurefreien Aetzkalk, nachdem derselbe mit dem 5-fachen Wasser zu Kalkmilch gelöscht, hinzu und setzt die fortwährend kochende Masse mittelst eines Rührwerks in stete Bewegung. Diese Kalkmenge ist der Theorie nach um 6,3 Th. zu groß, um die Fettsäuren zu sättigen, und bedingt wieder einen größeren Schwefelsäureverbrauch. Alsbald tritt unter Bildung von fettsaurem Kalk (Kalkseife) und Abscheidung von Glycerylorydhydrat Verseifung ein, die anfangs milchige Flüssigkeit

Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren. Göttingen 1863 (Dingler's Journ. 176, 143 im Auszuge); Wagner's Jahresber. 1855, S. 401; 1864, S. 628; Perutz, Industrie der Fette und Oele. Berlin 1866.

*) Dingler's Journ. 173, 66; 177, 160; Wagner's Jahresber. 1864, S. 640; 1865, S. 704.

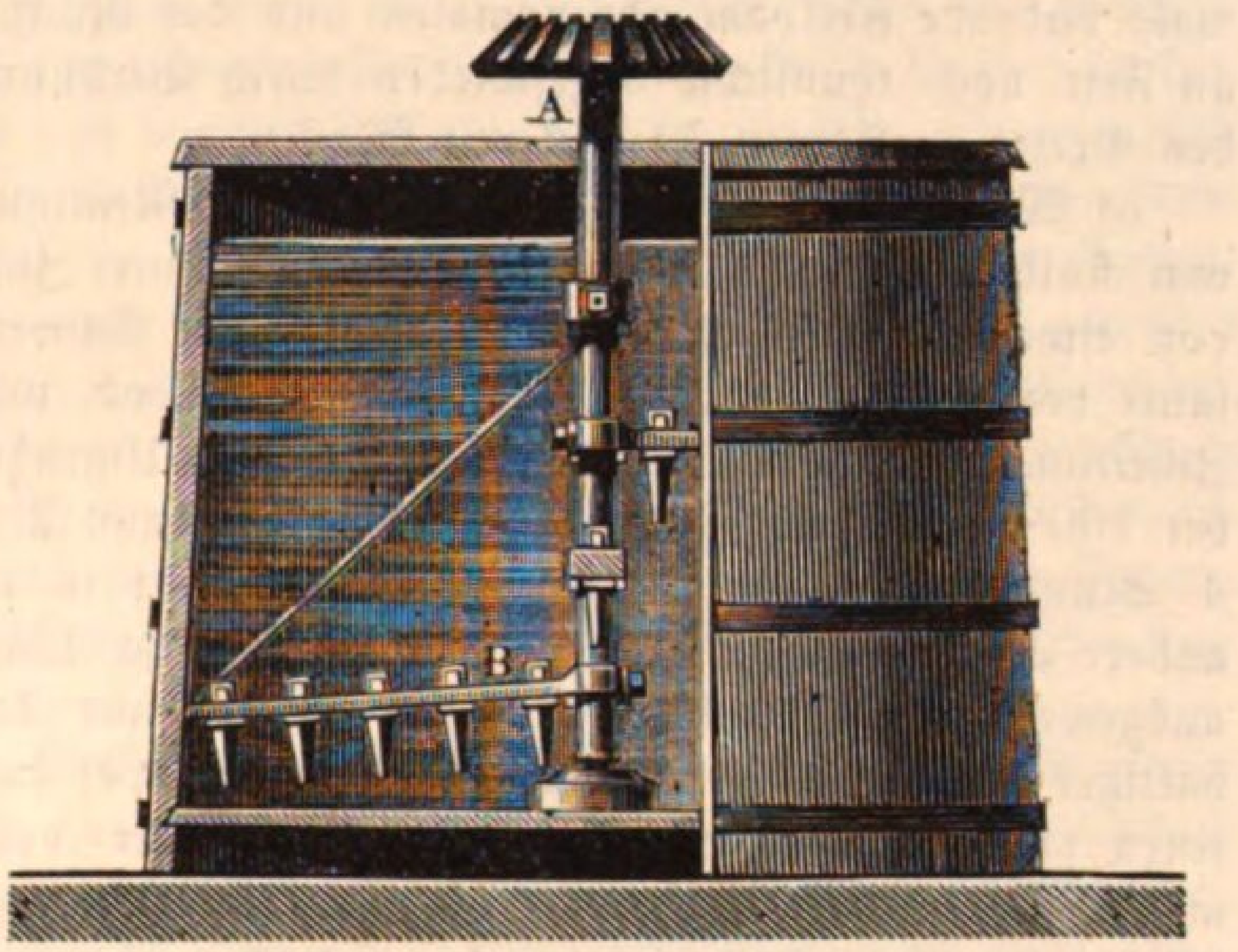
*) Dingler's Journ. 180, 309.

**) Perutz, Industrie der Fette u. Oele. Berlin 1866.

***) Jacquelin, Beschreibung der Fabrik von Jaillon, Moinier u. Cie. in La Villette bei Paris im Polyt. Centralbl. 1852, S. 1031. 1071.

wird dickflüssiger, klebrig und nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden ballt sich die teigartig gewordene Masse zu kleinen, immer härter werdenden grauen Klümpchen zusammen. Zeigen diese nach 6- bis 8-stündigem Rühren und Kochen einen gleichmäßig körnigen Bruch und lassen sie sich zwischen den Fingern leicht zerbröckeln, ohne sich

Fig. 1141.



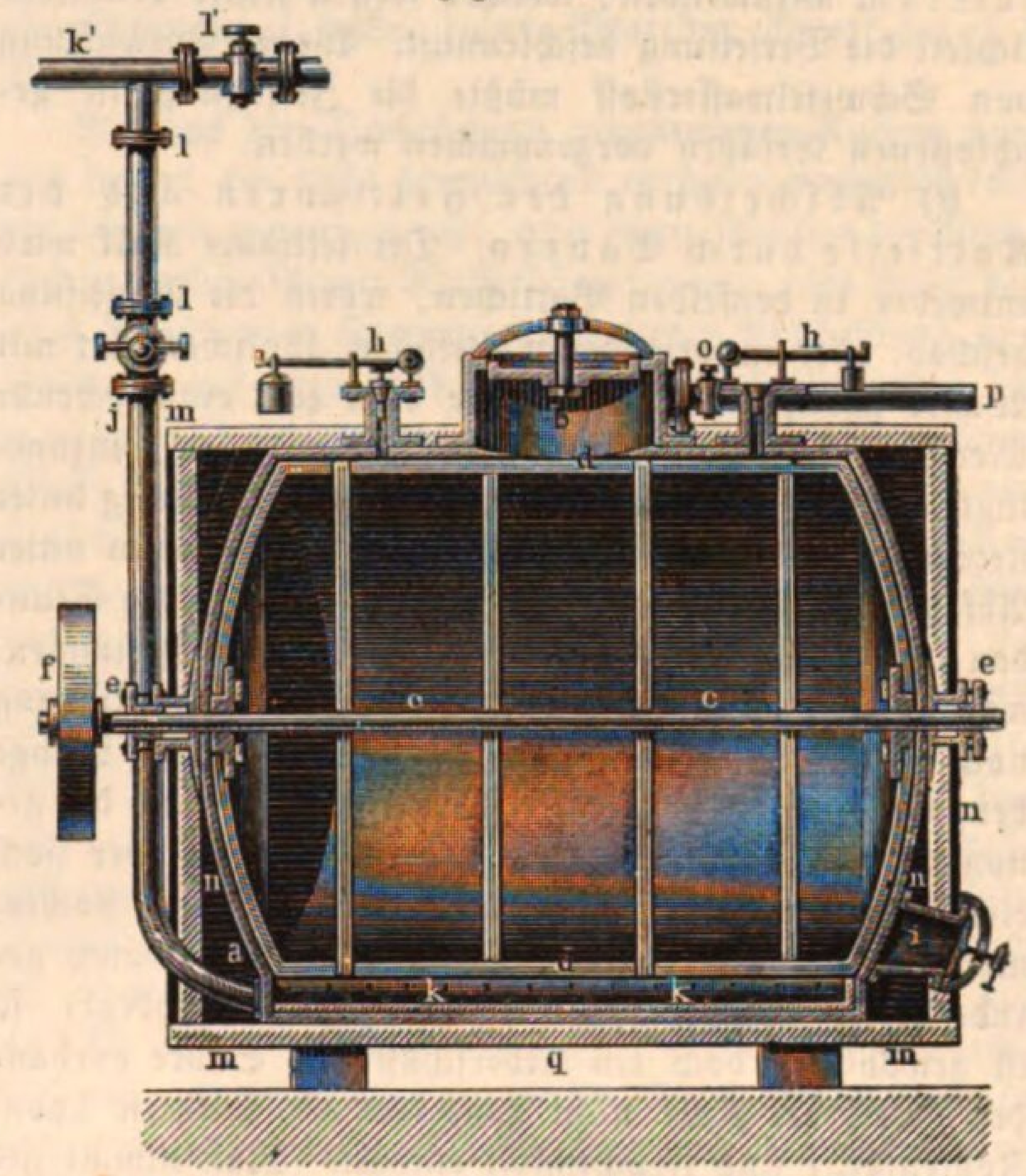
fettig anzufühlen, so pflegt die Verseifung vollendet zu sein. Man überzeugt sich davon aber noch durch eine in ein Probeglas gefüllte Probe, welche nach dem Absetzen und Abgießen des überstehenden Wassers bei guter Verseifung sich nach Zusatz von Weingeist und etwas Salzsäure beim Erwärmen vollständig löst. Unverseiftes Fett, welches demnächst die Krystallisation der festen Säuren und das Auspressen der Oelsäure erschweren würde, zeigt sich dabei in Gestalt von auf der Flüssigkeit schwimmenden Tröpfchen.

Nach beendigtem Proceß läßt man die gelbliche glycerinhaltige geklärte Flüssigkeit, welche zur Glycerinbereitung (Bd. II. S. 1414) benutzt wird, durch eine mit Seihblech versehene Röhre mit Hahn oder durch ein Ventil mit Klappe und Hebel in ein Reservoir ab, schaufelt die Kalkseife entweder direct in die Zersetzungsbehälter oder zerkleinert dieselbe behuf demnächstiger rascherer Zersetzung der Fettsäure durch Säure zuvor zwischen cannelirten Eisenwalzen unter Zuführung eines feinen Wasserstrahls, um ein Anhaften an den Walzen zu verhüten, oder breitet sie auf dem Fußboden aus und läßt eine Eisenwalze darüber gehen.

Bei Anwendung offener Gefäße belästigen die entweichenden Dämpfe durch ihren üblen Geruch, weshalb man häufig **geschlossene Verseifungsgefäße** zur Anwendung bringt. Dieselben gestatten ein rascheres Arbeiten bei höherer Temperatur als 100°, eine weitere Nutzung des Dampfes in einem folgenden Kessel, sowie einen geringeren Brennmaterialverbrauch und man erhält bei größerer Ausbeute eine schönere Stearinsäure. Solche Apparate werden dann auch wohl gleichzeitig zu dem nachfolgenden Zersetzungsprocesse verwendet.

Delapchier's Apparat (**Dingler's Journ.** 136, 43) besteht aus einem Eisenkessel *a* (Fig. 1142) mit Mannloch *b* zum Eintragen der Materialien und Reinigen des Kessels. *c* eiserne Welle mit dem Rührer *d*, durch Stopfbüchsen *e* hindurchgehend, welche gleichzeitig als Zapfenlager dienen. *f* Riemenscheibe, mittelst eines Motors zu bewegen. *h* Sicherheitsventile. *i* Zapfloch. *j* Dampfrohr mit Hahn *l*, in die durchlöcherte Röhre *k* auslaufend und mit dem Hauptdampfrohr *k'* mit Hahn

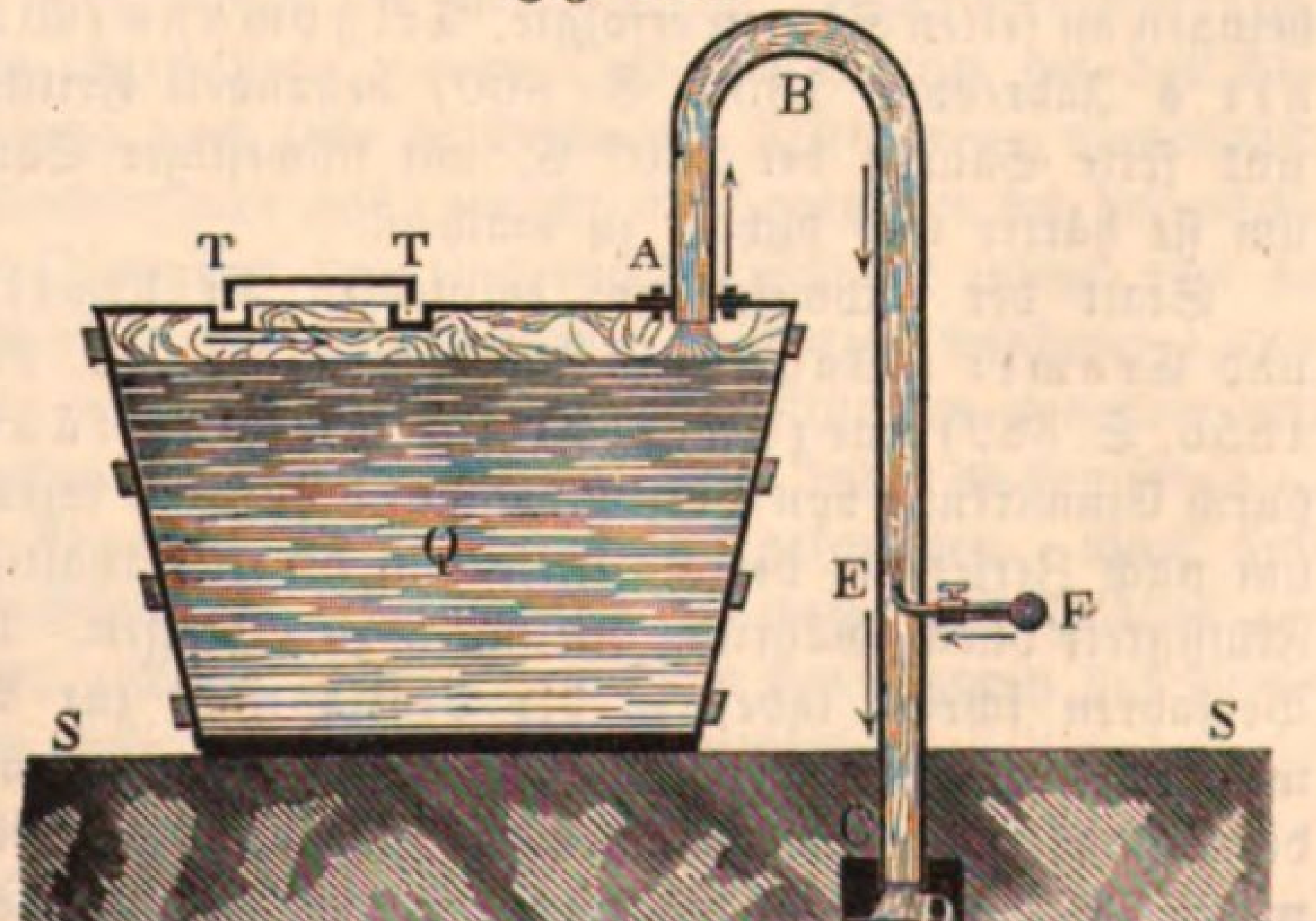
Fig. 1142.



l' in Verbindung. *n* Holzgehäuse zum Zusammenhalten der Wärme, auf den Unterlagen *m* ruhend. Sobald der durch *j* zugeführte Dampf im Innern die Sicherheitsventile zu heben beginnt, öffnet man den Hahn *o* und läßt den Dampf durch die Röhre *p* in einen zweiten Apparat treten. Der Kessel ist auf zwei Atmosphären Druck berechnet, man nimmt gewöhnlich nur 1¼ bis 1½ Atmosphäre, wobei eine Temperatur von 106 bis 112° entsteht.

In der **Fabrik von Price in Battersea** verseift man das Fett in großen Gefäßen (Fig. 1143) mit an den Wänden angenieteten und hermetisch schließenden Bleideckeln. *T* Oeffnung von 80 Centimeter Weite mit Wasserverschluß zum Einbringen der Materialien.

Fig. 1143.



ABC 15 Centimeter weite Röhre mit 4,50 Meter langem Schenkel zur Ableitung der Dämpfe in einen Condensator *D*. *F* Wasserbrause zur Abkühlung des Rohres bei *E*.

Wagner empfiehlt statt Kalkhydrat Schwefelcalcium anzuwenden, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit die Verseifung beschleunigt. Wegen Entwicklung von Schwefelwasserstoff müßte die Zersetzung in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden.

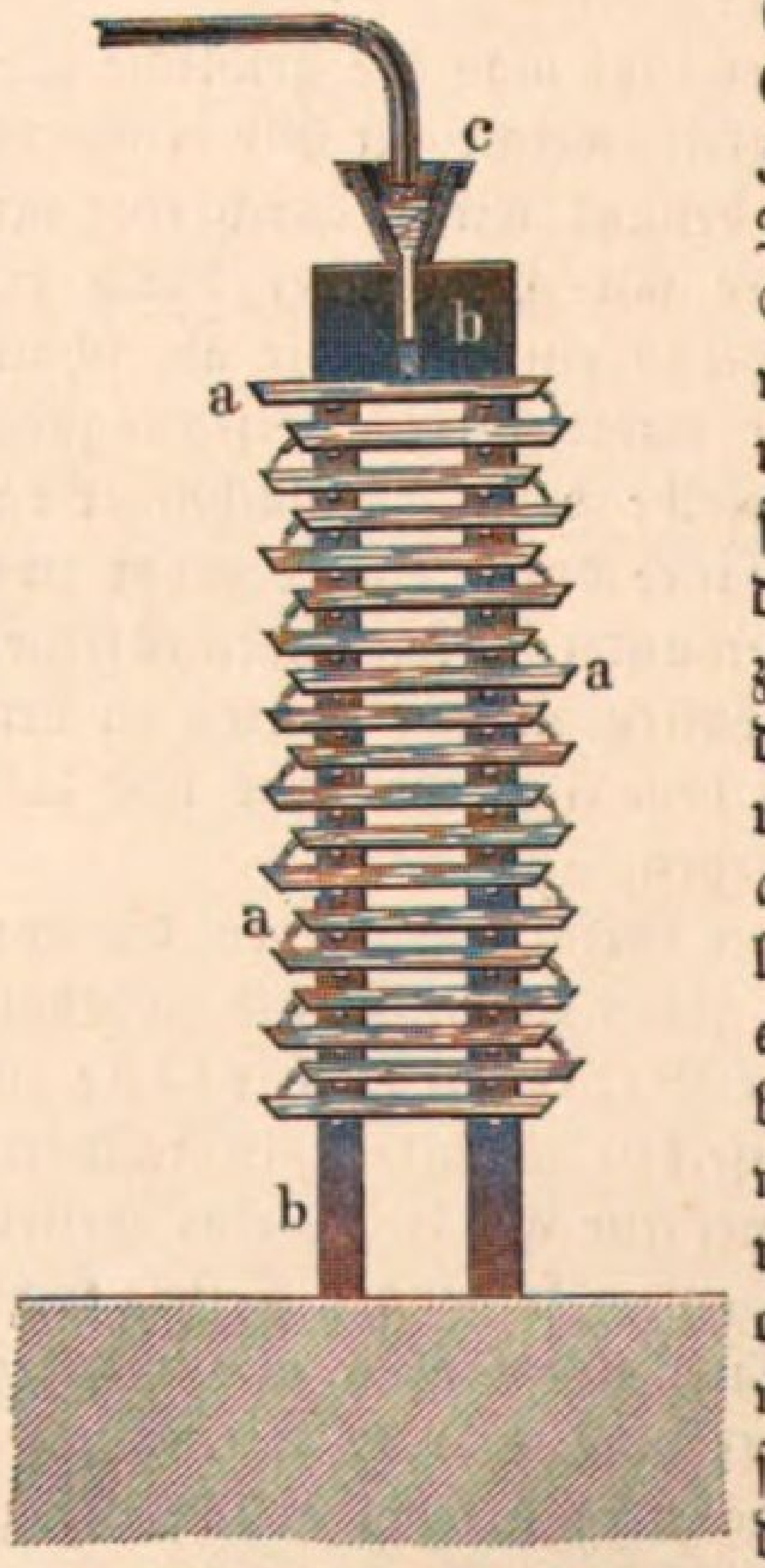
b) Abscheidung der Fettsäuren aus der Kalkseife durch Säuren. Der fettsaure Kalk wird entweder in denselben Bottichen, worin die Verseifung geschah, oder in besonderen Gefäßen ähnlicher Art mit Wasser übergossen, concentrirte oder eine entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure) hinzugefügt, das Dampfrohr geöffnet und die Masse allmälig unter stetem Umrühren auf etwa 95° gebracht, wo dann unter Absetzung von Gips die Fettsäuren nach 3 bis 4 Stunden als gelbliche Oelschicht auf der Oberfläche schwimmen, worauf man nach abgestelltem Dampfzutritt zur Klärung noch einige Stunden ruhig stehen läßt. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure richtet sich nach der genommenen Kalkmenge, man giebt gewöhnlich aber noch einen geringen Ueberschuß von ersterer über das stöchiometrische Verhältniß hinaus; nimmt man aber auch gerade dieses (28 Kalk und 49 Schwefelsäurehydrat), so ist gewöhnlich doch ein Ueberschuß von Säure vorhanden, weil der Kalk nicht ganz rein ist, sondern Thon, Kohlensäure und Feuchtigkeit enthält. Man nimmt gewöhnlich auf 100 Th. Talg und 15 Th. Aetzkalk 25 bis 27 Th. englische Schwefelsäure von 66° B. (manche Fabrikanten nehmen bis 40 Th.) und verdünnt dieselbe auf 20 bis 25° B. Kammerschwefelsäure muß frei von Salpetersäure oder anderen Stickstoffsauerstoff-Verbindungen sein, weil dieselben einen Ausfall an Fettsäuren veranlassen, indem z. B. Stearinsäure beim Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von Klee-, Kork- und Bernsteinsäure in niedere Homologe, z. B. Caprylsäure, übergeht. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die Schwefelsäure vor ihrer Anwendung werden die genannten Stickstoffverbindungen zerstört. Auf dieser Wirkung mag die Beobachtung von Jacquelin (Wagner's Jahresber. 1858, S. 401) beruhen, daß durch Behandlung des geschmolzenen Talgs und der Kalkseife mit schwefliger Säure ein um 5 Proc. größeres Ausbringen an fetten Säuren erfolgte. Tilghmann (Wagner's Jahresber. 1859, S. 600) behandelt Fettstoffe und fette Säuren bei 260° C. mit schwefliger Säure, um sie härter und dichter zu machen.

Statt der Schwefelsäure empfehlen Tribouillet und Cramer (Wagner's Jahresber. 1855, S. 222; 1856, S. 389) eine zuckerhaltige Schwefelsäure, durch Einwirkung von Holzpulver auf die Säure erzeugt, um nach Zersetzung der Kalkseife aus der zuckerhaltigen Flüssigkeit durch Gährung Weingeist zu erzeugen. Das Verfahren scheint indeß in der Praxis nicht zur Anwendung gekommen zu sein. Dagegen hat man aber die Schwefelsäure wohl durch Salzsäure ersetzt, welche wegen Bildung von löslichem Schwefelcalcium eine reinere Ausscheidung der Fettsäuren zuläßt, als der Gipsschlamm. Letzterer wird nebst der sauren Flüssigkeit, nachdem die flüssigen Fettsäuren in einen bleiausgelegten Bottich abgelassen, übergefüllt oder mittelst Dampfdrucks oder einer Pumpe übergeschafft sind, in hohe enge Bottiche gebracht, wo sich noch ein Theil der in kleinen Tröpfchen adhärirenden Fettsäuren oberflächlich abscheidet, die abgezogene saure Flüssigkeit bei der nächsten Operation als Wasser verwendet, der Gipsbrei in ein großes Reservoir geschafft, die auf demselben sich nochmals bildende Fetthaut abgenommen und der Rückhalt an Fett noch thunlichst abgeschieden durch Verdünnen des Breies in kleinen Fässern mit Wasser.

c) Waschen der Fettsäuren. Zur Reinigung von Kalk und Gips werden die Fettsäuren unter Zusatz von etwa eisenhaltigen Fettsäureabfällen mit Schwefelsäure von 12° B., etwa 1/3 des Bottichs füllend, unter Zuleitung von Dampf und 1- bis 2-stündigem Umrühren bei 100° behandelt (saures Waschen), dann 2 bis 4 Stunden in Ruhe gelassen, die Fettschicht in eine andere Kufe gepumpt und hier mit kalkfreiem Wasser ausgewaschen (süße Waschung). Steht nur kalkhaltiges Wasser zu Gebote, so muß dasselbe zuvor durch einen entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure davon möglichst gereinigt werden. Die Fettsäuren betragen 92 bis 95 Proc. des verarbeiteten Fettes.

d) Theilweise Trennung der festen Stearin- und Palmitinsäure von der flüssigen Oelsäure durch Krystallisation. Das gewaschene noch flüssige Gemenge der drei Säuren, 92 bis 95 Proc. des verarbeiteten Fettes ausmachend, läßt man in flache, nach oben sich erweiternde Formen *a* (Fig. 1144) von Weißblech oder emaillirtem Schwarzblech, seltener aus Zinn, von 70 bis 75 Centimeter Länge, 16 bis 18 Centimeter Breite und 5 Centimeter Höhe bei 2 Kilogr. Fassungsraum ab. Die Formen sind mit Schnauzen versehen und werden in einem Gerüste *b* und zwar etwa 20 Stück so über einander gestellt, daß abwechselnd die Schnauzen auf der einen und anderen Seite sich befinden und eine Form die andere abwechselnd überragt. Man leitet das flüssige Fett in einen über den Formreihen befindlichen Holztrog *c*, aus welchem durch kurze Röhren im Boden zunächst die obersten Formen gefüllt werden. Ist dies geschehen, so fließt die Masse durch die Schnauze in die darunter stehende zweite Formreihe über und so im Zickzack hin und her, bis sämmtliche Formen gefüllt sind, worauf man Holzzapfen in die Zuflußröhren steckt. Damit die Krystallisation der festen Säuren in größeren Krystallen zur besseren Absonderung von der Oelsäure vor sich gehen kann, läßt man die

Fig. 1144.



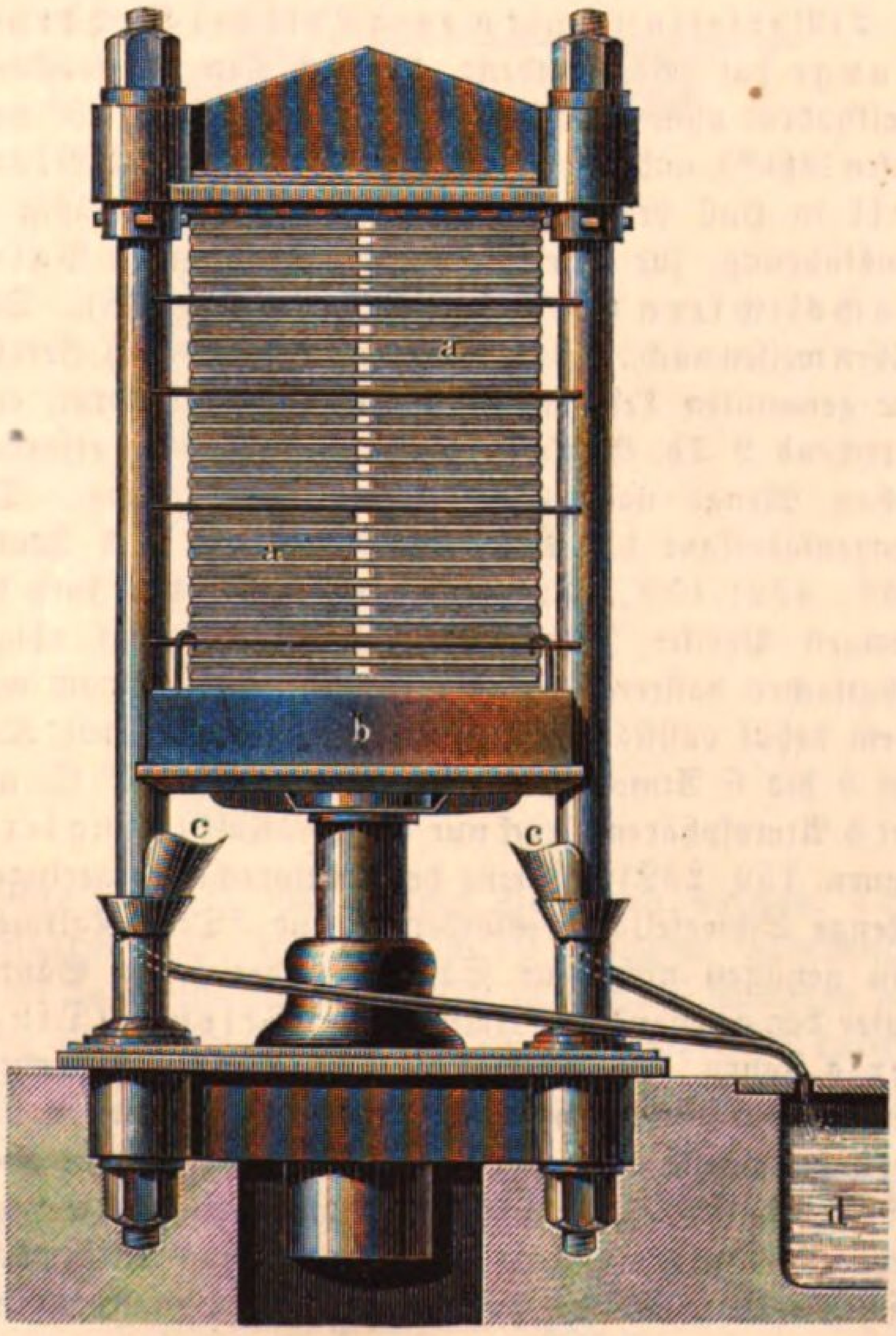
Formen langsam in einem geheizten Raume mit 20 bis 32° Temperatur während etwa 24 Stunden erstarren, worauf man die Kuchen von der flüssigen Oelsäure weg aus den Formen nimmt. Diese gleicht einer Mutterlauge und hält neben Unreinigkeiten auch noch einen Theil der festen Säuren in Lösung.

e) Möglichst vollständige Trennung der festen Fettsäure von der Oelsäure durch Pressen. Die noch oleinsäurehaltigen festen, schmierigen, schmutzig braungelben Fette müssen durch Pressen im kalten und warmen Zustande von der flüssigen Säure befreit und in eine weiße, trockne, feste Masse verwandelt werden, was um so leichter gelingt, je krystallinischer die Kuchen. Amorphe Producte, wie sie wohl von Palmöl erhalten werden, bedürfen vor dem Pressen einer Zerkleinerung, während die krystallinischeren von der Talgverseifung gleich in Kuchenform zur Pressung kommen können. Durch minder starkes Pressen ertheilt man dem Stearin wohl einen gelblichen Stich, um dasselbe wachsähnlich zu machen.

Wollte man die Masse gleich warm pressen, so würde sich zwar die flüssiger werdende Oelsäure vollständiger entfernen lassen, aber bei ihrem anfänglichen Vorhandensein in größerer Menge mehr darin aufgelöste Stearinsäure verloren gehen.

Behuf der kalten Pressung schlägt man die Kuchen in wollene Säcke von 20 Zoll Länge und 16 Zoll

Fig. 1145.



Breite oder besser in Tücher von Wolle, Roßhaar oder Bast in gleich große Packete a (Fig. 1145), legt zwei derselben auf die Preßplatte b einer stehenden hydraulischen Presse*), deckt eine Zink- oder Eisenplatte darüber, läßt dann abwechselnd zwei Stück Packete und Eisenplatten folgen und giebt langsam, damit die Oelsäure entweichen kann, einen Druck von 400000 Pfd. oder von 620 Pfd. auf 1 Quadratzoll. Die Oelsäure fließt in Sammeltrichter c an der Presse und von da in ein Reservoir d. Die ganze Procedur dauert gegen 3 Stunden.

Die aus den Preßtüchern genommenen Kuchen werden sortirt, die nicht hinreichend entölten nochmals kalt, die übrigen warm gepreßt, oder man schmilzt die Preßkuchen nochmals mit Wasserdämpfen um, läßt sie in den oben bezeichneten Formen zur weiteren Abscheidung von Oelsäure erstarren und unterwirft das Erstarrte der warmen Pressung in einer horizontalen hydraulischen Presse (von ähnlicher Einrichtung, wie eine liegende Oelpresse, Fig. 1146). Die mit der Masse versehenen harten, wenigstens ½ Zoll dicken, mattenartigen Geflechte a von Pferdehaar werden vertical zwischen 24 bis 36 eiserne Preßplatten b in den Preßtrog mit einem festen c und einem beweglichen Preßdeckel d gestellt. Gegen letzteren drückt der Kolben e einer liegenden hydraulischen Presse f und preßt somit die Preßsäcke zusammen, welche das Olein in einen unter dem Preßtrog befindlichen Behälter g entlassen. Wesentlich ist, daß das Pressen bei einer Temperatur von 35 bis 40° C. geschieht. Man erreicht dies entweder dadurch, daß man die Preßplatten vorher durch Eintauchen in heißes Wasser oder mittelst Dampfes vorwärmt und dann zum Zusammenhalten der Wärme mit Filz umgiebt, oder man leitet, wie dies gewöhnlich geschieht, aus einem oberhalb liegenden gemeinschaftlichen Dampfrohr durch so viel bewegliche Hanf- oder Kautschukröhren h oder fernrohrartig sich verlängernde und zusammenziehende Metallrohre Wasserdampf in die hohlen Preßplatten, und zwar entweder durch darin hergestellte Canäle oder ein darin hinlaufendes Schlangenrohr.

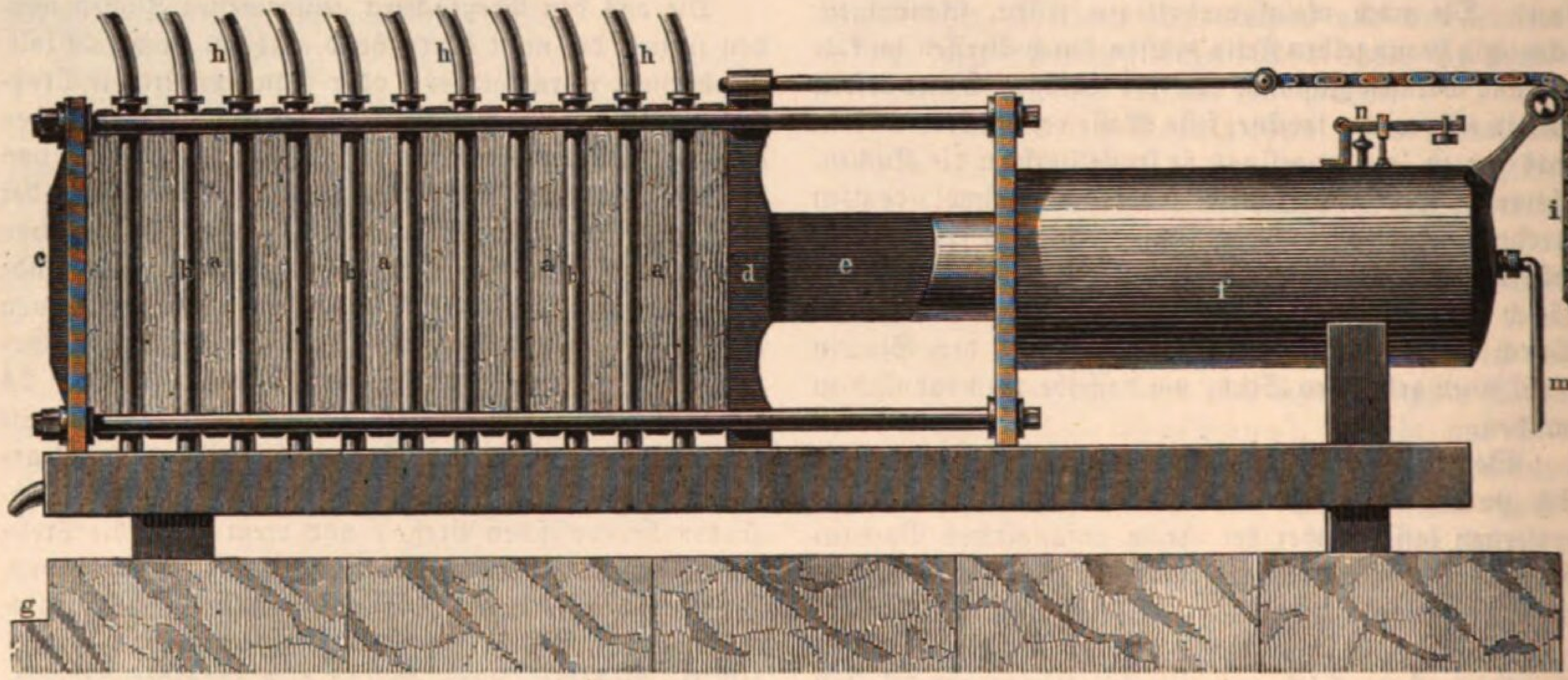
Statt Dampfes läßt man auch heißes Wasser in den hohlen Preßplatten circuliren, wobei man die Temperatur am sichersten in der Gewalt hat. Der Druck muß gegen 500000 Pfd. oder 1700 Pfd. auf 1 Quadratzoll betragen. Sobald die Pressung vollendet und der hydraulische Kolben zurückgegangen ist, zieht ein Gewicht an einer über eine Rolle gehenden Kette i den vorgeschobenen beweglichen Preßdeckel wieder zurück. m Röhre zur Zuführung des Preßwassers. n Sicherheitsventil. Die abgeflossene warme Oelsäure scheidet bei der Abkühlung noch feste krystallinische Fettsäuren, namentlich Palmitinsäure aus, welche man entweder bei der nächsten Operation den ungepreßten Säuren zusetzt oder sie kalt preßt und das Material zu Kerzen minderer Qualität benutzt. Die aus den Preßtüchern genommenen Kuchen sind hart, trocken und weiß, außer an den Stellen, wo sie mit Eisen in Berührung gekommen. Auch sind die Ränder noch ölsäurehaltig, weich und gelblich gefärbt und die Oberfläche ist von den Haaren der Preßsäcke, von Eisenoxyd 2c. verunreinigt.

---

*) Jacquelin im Polyt. Centralbl. 1852; Bolley, Chem. Technol., Beleuchtungswesen, S. 80; Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch 1856, Bd. 2, S. 286.

f) Läutern der Stearinsäure. Zur Entfernung von den Preßtüchern herrührender organischer Beimengungen oder eines Eisengehaltes werden die gepreßten Kuchen nach Abschabung der schmutzigen Oberfläche unter Zuleitung von Wasserdampf mit sehr verdünnter Schwefelsäure von 3° B. eine Stunde lang gekocht, die geschmolzenen Fettsäuren abgezogen, wiederholt mit heißem kalkfreien Wasser ausgewaschen, mit wenig Eiweiß (zu Schaum geschlagenes Eiweiß von 1 bis 2 Eiern zu 100 Pfd. Fettsäure) geklärt und in For-

Fig. 1146.



men gegossen. Das Ausbringen an Stearinsäure beträgt nach diesem Verfahren 45 bis 50 Proc., zuweilen nur 42 Proc.

g) Bleichen und Färben der Stearinsäure. Zuweilen bleicht man die Stearinsäure dadurch, daß man die Preßkuchen einige Tage dem Lichte aussetzt, welches aber nur oberflächlich wirkt. Wirksamer ist nach dem Läutern mit Schwefelsäure ein einstündiges Dampfkochen mit Kleesäure (auf 1000 Pfd. Stearinsäure 1 Pfd. Kleesäure in 1000 Pfd. Wasser gelöst), welche gleichzeitig noch vorhandenen Kalk sättigt. v. Gallois (Polyt. Centralbl. 1860, S. 638) empfiehlt das Bleichen mit Ozon, mit Hülfe von Phosphor dargestellt. Auch schmilzt man wohl 1000 Pfd. Fettsäure mittelst Dampfes in einem Gefäße mit Rührer, fügt nach und nach eine Mischung von $2\frac{1}{2}$ Pfd. Braunstein, 40 Pfd. concentrirter Schwefelsäure und 200 Pfd. Wasser hinzu, setzt den Rührer 2 Stunden in Bewegung, überläßt die Masse 2 Tage lang der Ruhe, erhält sie mittelst Dampfes abermals einige Stunden im Sieden, läßt absetzen und filtrirt das abgezogene flüssige Fett in conische steinerne Gefäße, welche mit grobem Filtrirpapier überzogen und in ein Dampfbad eingeschlossen sind. Durch den aus dem Braunstein entwickelten Sauerstoff sollen Farbstoffe oxydirt und zerstört werden.

Ein Weißfärben der Stearinsäure geschieht zuweilen durch das schädliche Bleiweiß (Polyt. Centralbl. 1867, S. 143).

Nach Staß liefert gereinigter Talg 95,5 bis 96, frisches Palmöl 93,5 bis 94, gelagertes, mit Säuren gewaschenes und bei 150° C. getrocknetes Palmöl 97 bis 97,5 Proc. rohe fette Säuren. Im großen Fabrikbetrieb erhält man 93,5 bis 94 Proc. rohe und gepreßt im Mittel 45 Proc., aus recht gutem Fett 47 Proc. Stearinsäure und somit an flüssigen Säuren 46 bis 48 Proc. bei 0,5 bis 1 Proc. Preßverlust.

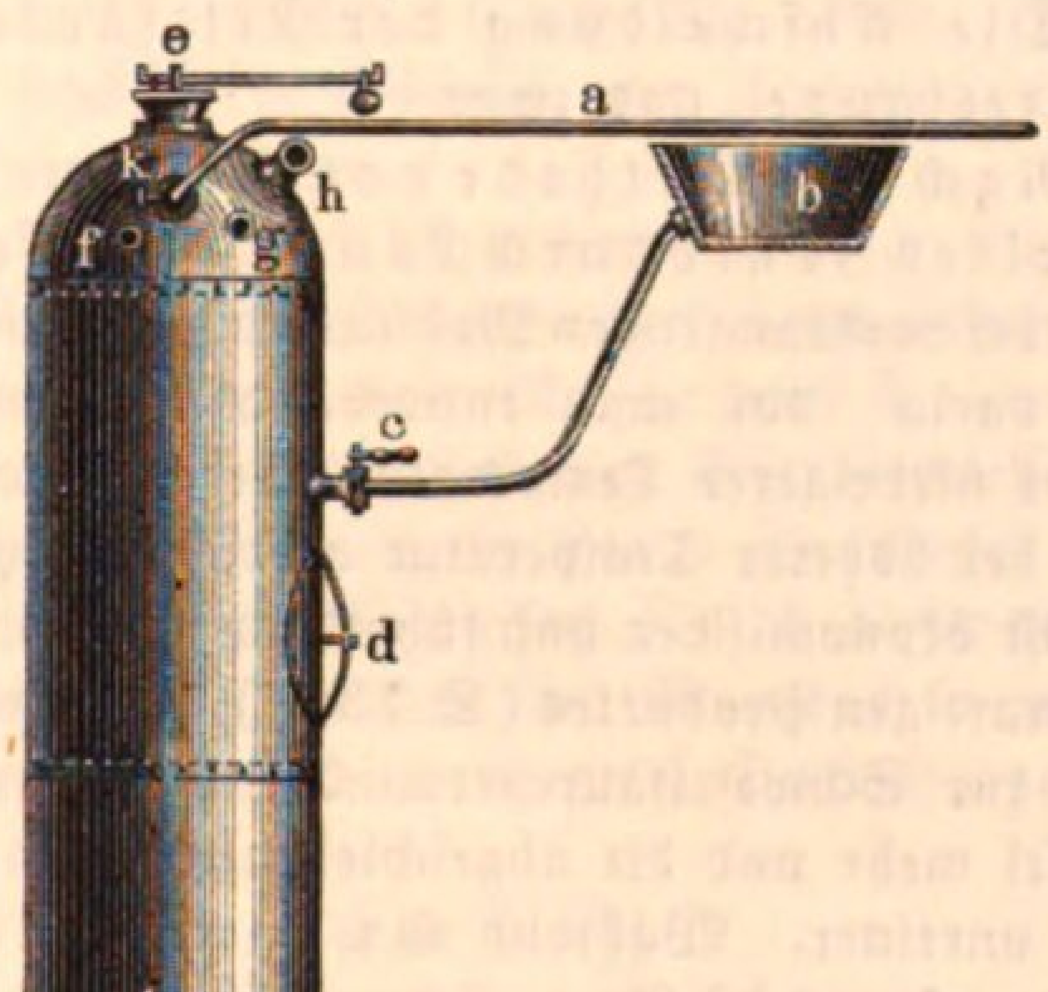
2) Verseifung mit wenig Kalk bei Hochdruck. Runge hat 1835 entdeckt, daß sich Fett mit trocknem Kalkhydrat ohne besonderen Wasserzusatz bei 115° verseifen läßt*), und Hempel in Oranienburg und Blundell in Hull brachten dies Verfahren fabrikmäßig in Ausführung, zur Darstellung von sogenannten Palmwachslichtern (Dingler's Journ. 67, 438). Dieselben weisen nach, daß zur Verseifung von 104 Th. Fett bei der genannten Temperatur nur 12 Th. Kalkhydrat, entsprechend 9 Th. Aetzkalk, was der theoretisch erforderlichen Menge nahezu entspricht, nöthig seien. Der Kerzenfabrikant de Milly (Dingler's Journ. 138, 422; 159, 232) hat dann später der Jury der vorigen Pariser Industrieausstellung ein auf obigen Thatsachen basirendes Verfahren mitgetheilt, nach welchem behuf vollständiger Fettverseifung nur 4 Proc. Kalk bei 5 bis 6 Atmosphären Druck oder bei 172° C. und bei 8 Atmosphären Druck nur 2 Proc. Kalk (Dingler's Journ. 159, 232) und eine dem entsprechende geringere Menge Schwefelsäure erforderlich sind. Diese Kalkmengen genügen nicht zur Sättigung der festen Säuren unter den gewöhnlichen Umständen. Pelouze (Dingler's Journ. 138, 422; 141, 134) hat das Verfahren bei näherer Untersuchung völlig zutreffend gefunden und versucht, sowie auch Payen (Wagner's Jahresber. 1863, S. 666) eine Erklärung dieses Verhaltens gegeben. Danach zerlegt sich die anfangs entstandene neutrale Seife bei dem de Milly'schen Verfahren durch

*) Scheurer-Kestner hat nachgewiesen, daß auch wasserfreie ätzende Alkalien auf 250° erhitzte Fette verseifen (Dingler's Journ. 158, 431).

das vorhandene Wasser in eine saure und basische, welche letztere auf das Fett wie Kalk wirkt, wieder neutrale Seife bildet, die sich von Neuem zerlegt u. s. f., bis zuletzt nur saure Seife und Glycerin vorhanden, oder die vollständigere Verseifung wird dadurch begünstigt, daß die bei dem gewöhnlichen Verfahren bei 100° fest bleibende Kalkseife beim de Milly'schen Verfahren in der höheren Temperatur flüssig wird und dadurch unter Bildung einer sauren Seife auf das Fett kräftiger einwirkt, oder es ist der geringe Wassergehalt im Kalkhydrat von zerlegendem Einfluß, da man nach einem später anzuführenden Verfahren im Stande ist, durch Wasser allein ohne Anwendung von Alkali oder Kalk bei 200° C. das Fett in Säuren und Glycerin zu zerlegen.

Im Widerspruch mit obigen Erfahrungen hat H. L. Buff (Dingler's Journ. 173, 53) gefunden, daß die Verseifung von 50 Grm. Talg mit 25 Grm. Wasser und 2 Grm. gebranntem Kalk bei 8-stündiger Einwirkung, 6 Atmosphären Druck und 160° C. keine Verseifung hervorbrachte, wohl aber bei Zusatz von etwas Natron (1,75 Grm. Kalk und 0,25 Grm. Natron). Der Grund dieser Abweichung scheint in der genommenen Wassermenge zu liegen, für einen Versuch im Kleinen vielleicht zu gering. de Milly's Apparat besteht aus einem Kessel A (Fig. 1147) aus $^3/_4$-zölligem Kupferblech oder bleiausgefüttertem Eisenblech von etwa 1 Meter

Fig. 1147.



Weite und $1^1/_2$ bis 2 Meter Höhe, in welchem 2300 Kilogrm. Talg mit 50 bis 70 Kilogrm. gebranntem Kalk zu Milch angerührt und in 5 bis 6 Stunden verseift werden, wobei der aus einem Dampfkessel durch a zugeführte Dampf mit 10 Atmosphären Druck*) im Kessel A einen Druck von 8 Atmosphären, entsprechend 172°, hervorbringt. Der Talg fließt aus b durch den Hahn c in A, der Kalk wird durch das Mannloch d eingebracht. e Sicherheitsventil. f Oeffnung fürs Manometer. g Oeffnung fürs Thermometer. h Hahn zum Entleeren des Kessels durch ein bis auf den Boden hinabgehendes Rohr mittelst Dampfdruckes. k Hahn des bis auf den Boden reichenden Dampfrohrs. Nach beendigtem Zersetzungsproceß entläßt man die flüssige saure Seife in einen mit Blei ausgefütterten Bottich, zersetzt sie wie bei dem gewöhnlichen Verfahren mittelst Schwefelsäure und bringt die saure glycerinhaltige Flüssigkeit wiederholt in den Kessel zurück, um eine an Glycerin reiche und mit weniger Abdampfungskosten zu verarbeitende Flüssigkeit zu erhalten. 100 Th. neutrales Fett liefern 95,7 Th. Fettsäuren und 10,3 Th. Glycerin.

Dieses Verfahren empfiehlt sich durch den geringen Kalk- (1 bis 2 Proc.) und dem entsprechend minderen Schwefelsäureverbrauch, indem man bis 75 Proc. von letzterer erspart, und liefert concentrirte Glycerinlösungen wegen minderen Wasserbedarfs. Dagegen theilt sie die Nachtheile der gewöhnlichen Kalkverseifung (Erforderniß reiner, theurer Rohmaterialien) und ist deshalb weniger glycerinbringend als die Schwefelsäureverseifung, welche unreinere Rohstoffe zuläßt und ein größeres Ausbringen giebt. Mit abnehmendem Kalkzusatz vermindern sich zwar bei dem de Milly'schen Verfahren die Materialkosten, aber ein um so höherer Dampfdruck ist erforderlich und danach ändern sich die Eigenschaften des Products, namentlich der Schmelzpunkt. Bei Anwendung von mehr Kalk (z. B. 8 Proc.) erstarrt das Product weit rascher als bei weniger davon (1 bis 2 Proc.), weshalb man mit dem Kalkzusatz meist nicht bis zur Minimalgrenze herabgeht.

Die Kalkverseifung nach der gewöhnlichen und nach der Hochdruckmethode hat den Uebelstand, daß die an Kalk gebundene Schwefelsäure werthlos ist. Man hat deshalb Surrogate für Kalk vorgeschlagen, welche mit der Schwefelsäure nutzbare Nebenproducte geben sollen. So empfiehlt Wagner (Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1862, S. 227) 6 bis 8 Th. Aetzbaryt auf 100 Th. Talg, wobei Barytweiß resultirt und dieses sich wegen seines größeren specifischen Gewichts vollständiger von der Glycerinflüssigkeit scheiden läßt. Schwefelbarium (Dingler's Journ. 143, 132) würde gleichfalls zu verwenden sein. — Cambacères (Dingler's Journ. 127, 301) empfiehlt Thon neben Alkalien, um Thonerdesalze zu erhalten. Die Alkalien, z. B. Natron, ziehen aus dem Thon Thonerde aus, das Natronaluminat giebt unter Freiwerden des Natrons, welches dann neue Antheile Thonerde auflöst, Thonerdeseife und diese beim Behandeln mit Schwefelsäure Fettsäuren und schwefelsaure Thonerde. Diese Sache hat größere Wichtigkeit erhalten, seitdem man bei der Kryolithverarbeitung (Bd. I. S. 120) Natronaluminat als Zwischenproduct erhält. Durch Zersetzung der Thonerdeseife mittelst Essigsäure läßt sich billige essigsaure Thonerde gewinnen.

C. Verseifen mit Schwefelsäure und Destillation der dabei frei gemachten Fettsäu-

*) Atmosphärendruck und Temperatur stehen in folgendem Zusammenhang:

Atmosphärendruck.	Temperatur.
5	153,3°
6	160
7	166,4
8	172
9	177,4
10	182

ren. Das Geschichtliche dieser Methode ist bereits S. 1303 mitgetheilt. Dieselbe beruht darauf, daß hauptsächlich nach den theoretischen Erörterungen von Fremy Schwefelsäure mit den Bestandtheilen der neutralen Fette gepaarte Verbindungen eingeht, also Glycerin-, Stearin-, Palmitin- und Olein-Schwefelsäure bildet, welche entweder in Wasser vollständig löslich (Glycerinschwefelsäure Bd. II. S. 1419), oder theilweise löslich (Oleinschwefelsäure), oder unlöslich sind (Stearin- und Palmitinschwefelsäure). Durch Behandlung mit kochendem Wasser zerlegen sich die Verbindungen, die Fettsäuren werden abgeschieden und Schwefelsäure und Glycerin bleiben unverbunden in Lösung.

Zur Herbeiführung dieser Reactionen wendet man in der Praxis zweierlei Wege an. Nach der Methode von Gwynne, Wilson und Colley Jones gießt man die Schwefelsäure in das geschmolzene Fett und erhält beide anhaltend (24 bis 36 Stunden) in einer Temperatur von 86 bis 92° C.; nach der Schnellverseifungsmethode von Knab dagegen, welcher die Beobachtung von Braconnot, Chevreul und Fremy und früher schon von Achard, Macques und Chaptal zum Grunde liegt, daß die Fette durch bloße Berührung mit Schwefelsäure zerlegt werden können, werden Fett und Säure beide auf 90° vorher erhitzt, gemischt, nach 4 Minuten langer Einwirkung in kochendes Wasser gegossen und darin 5 bis 6 Stunden gekocht. Selbst bei einem großen Ueberschusse von Schwefelsäure geschieht die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure bei der kurzen Berührung in einer Temperatur von 90 bis 100° nicht genügend, wird aber durch das längere Kochen mit Wasser hinreichend vervollständigt. Knab's Verfahren hat vor dem ersteren den Vorzug größerer Schnelligkeit und größeren Ausbringens an Fettsäuren (bis 95 gegen 85 bis 88 Proc.). Der Grund davon liegt in der nicht zu umgehenden zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme sowohl auf die fetten Säuren als auf fremde Beimengungen und das Glycerin, welches letztere davon vollständig zerstört wird. In Folge dessen entwickelt sich neben schwefliger Säure ein schwarzes pech- oder theerartiges Zersetzungsproduct und zwar bei der längeren Einwirkung der Säure mehr davon, als bei der kürzeren nach Knab's Verfahren. Die Beimengung dieses Theers erschwert die Reinigung der abgeschiedenen Fettsäuren und kann dieselbe nur durch eine Destillation der Fettsäuren geschehen. Diese geschieht am zweckmäßigsten in einer Atmosphäre von überhitztem Wasserdampf, damit sich die Säuren möglichst wenig zersetzen.

Als Vortheile dieser Methoden gegen die Kalkverseifung sind besonders hervorzuheben: bei größerem Ausbringen größere Einfachheit und Wohlfeilheit wegen Nutzbarkeit unreiner Fettmaterialien; letzteres hat darin seinen Grund, daß reine Fette, z. B. Talg, schwieriger von der Schwefelsäure zerlegt werden als solche, welche durch natürliche Gährung hervorbringende oder ähnlich wirkende zufällige Veränderungen in freiwillige Zersetzung gebracht (ranzig) sind, und lassen sich deshalb vortheilhaft verwenden: Palmöl (II. 1055), Cocosnußöl (II. 1054), allerlei Fettabfälle aus Küche und Schlächtereien, Rückstände und Absätze aus Olivenöl (II. 1099), aus Knochen ausgekochtes Fett (II. 1053), die aus Seifenwasser der Wollenmanufacturen durch Schwefelsäure abgeschiedenen, sehr unreinen Fettmassen, Thranrückstände u. dgl. m.

Das Fettsäuregemisch von der Kalkverseifung ist reicher an flüssiger Oleinsäure und weniger krystallinisch als dasjenige von der Verseifung mit Schwefelsäure, welches zwar schwarz, aber sehr krystallinisch und reich an festen Fettsäuren erscheint, so daß letzteres theilweise keiner Pressung bedarf. Nach Danskwerth (Dingler's Journ. 177, 159) besitzen die Destillationskerzen größere Durchscheinheit und eine ins Bläuliche stechende Weiße, wie sie die Kalkverseifungskerzen nie zeigen, während den letzteren dagegen wegen eines Rückhaltes einer sehr geringen Menge Kalkseife mehr Härte und Politurfähigkeit eigen ist, welche den Destillationskerzen auch ertheilt werden kann, wenn man die dazu anzuwendende Stearinsäure auf sehr wenig schwachem Kalkwasser kocht.

Auf der Londoner Industrieausstellung im Jahre 1862 stellten auf 100 Aussteller 40 ihre Fettsäure ausschließlich mit Schwefelsäure dar und nur 7 bedienten sich daneben der Kalkverseifung.

Die hierher gehörigen Methoden erfordern nachstehende Operationen: Abscheidung der Fettsäuren durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kochen der Masse mit Wasser, Destilliren der Fettsäuren und Pressen des Destillats.

1) Die Abscheidung der Fettsäuren durch Schwefelsäure, und zwar

a) Nach der Methode von Gwynne, Wilson und Colley Jones durch Langsamverseifung*). Die hierbei vorkommenden Modificationen bestehen hauptsächlich darin, daß man entweder mit mehr Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur oder mit weniger von ersterer bei höherer Temperatur arbeitet. Letzteres Verfahren ist ökonomischer und führt zu einer Verminderung des theerartigen Productes (S. 1339), aber nicht im Verhältniß zur Schwefelsäureverminderung, dagegen leiden die Kessel mehr und die abgeschiedenen rohen Fettsäuren werden unreiner. Während Gwynne, Wilson und Colley anfangs 37 Proc. Schwefelsäure, 86 bis 92° C. und nur 24 bis 36 Stunden Zeit anwendeten und dabei $^1/_5$ des Fettes verloren, gingen Moinier und Jaillon in Paris 1853 für ein Gemenge von Talg- und Palmöl auf 15 Proc., de Milly in la Chapelle bei Paris für Palmöl auf 10 Proc., Motard in Berlin für ein Gemenge von Palmöl und Talg auf 7,5 Proc. und Price für ein Gemisch von Talg- und Palmöl oder für letzteres allein auf 5,5 Proc. Schwefelsäure herab, indem

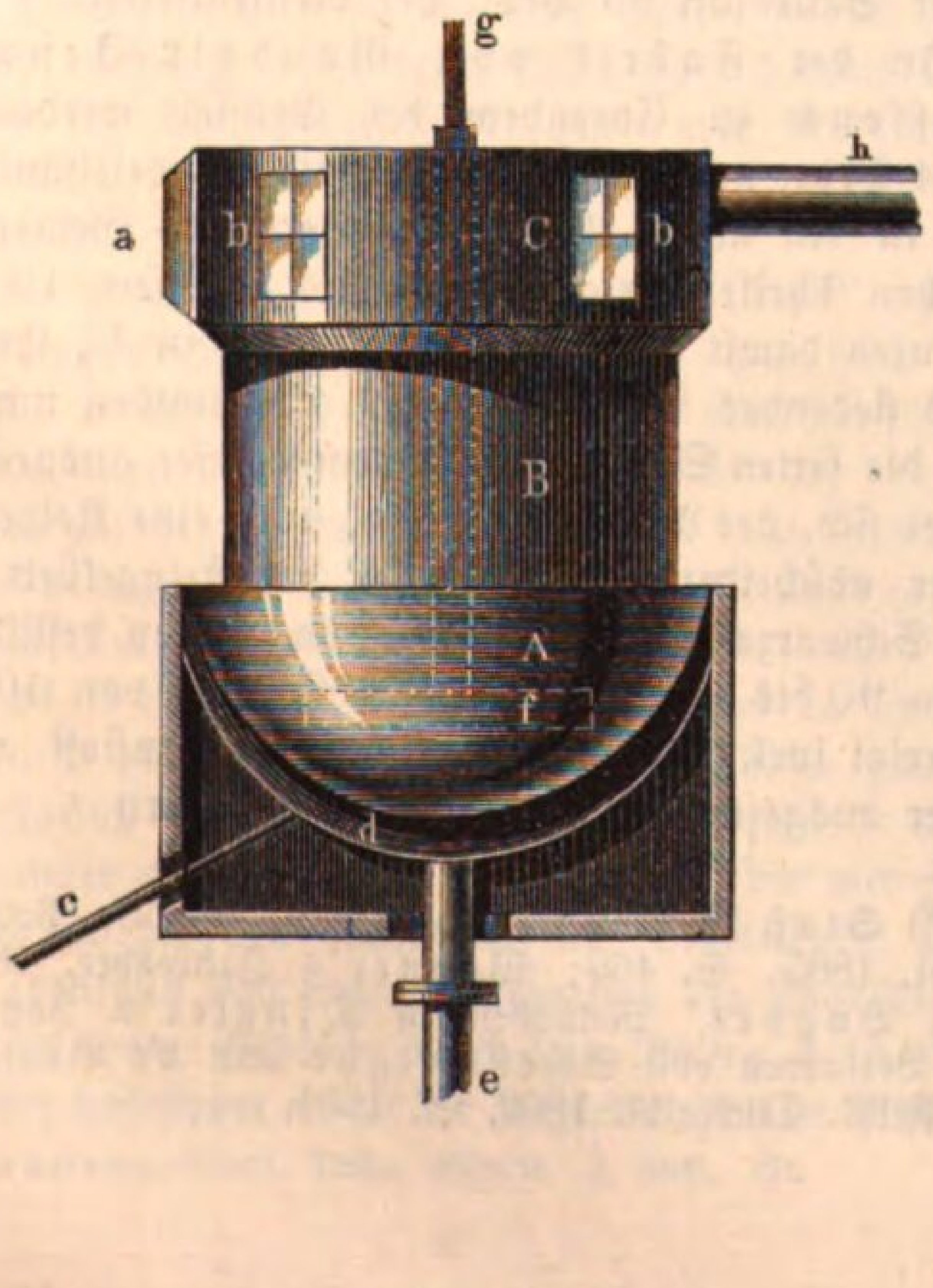
*) Gwynne und Wilson's Fabrik in England (1845) in Dingler's Journ. 100, 772 und Polyt. Centralbl. 1861, S. 430. Ueber die Fabrik von Masse und Tribouillet in Neuilly (1853) siehe: Payen, Gewerbschem. v. Fehling, 2. Aufl. 712, auch Dingler's Journ. 119, 126; 120, 302 und Polyt. Centralbl. 1857, S. 131; Price's Belmont Works Vauxhall in London in dem Londoner Ausstellungsber. 1863, Bd. 3, S. 493; Staß in Dingler's Journ. 175, 68. Die Fabrik von Price verarbeitet wöchentlich 130 Tonnen Palmöl und diejenige von Masse und Tribouillet in Turcoing in Frankreich täglich 12- bis 1400 Kil. Seifenfett.

man im Verhältniß der Säureverminderung mit der Temperatur auf 100 bis 115° C. und mehr stieg. Gewöhnlich nimmt man für Talg 12 bis 16, für Fettabfälle und Seifenwasserfette 10 bis 13, für Palmöl 8 bis 9, für Schweineschmalz 10 bis 15 Proc. concentrirte Schwefelsäure. Auf die erforderliche Menge Säure ist der Zersetzungszustand des Fettes von wesentlichem Einfluß (S. 1339).

Das anzuwendende Fett wird zunächst einer Reinigung unterworfen, und zwar Talg, welcher aus oben angegebenen Gründen selten allein zur Anwendung kommt, durch Umschmelzen (II. 1042); Fettabfälle durch 1- bis 2-stündiges Schmelzen mittelst Dampfes unter Zusatz von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Schwefelsäure und Abschöpfen der beim Klären obenauf gehenden Fettmasse; Palmöl durch bloßes Umschmelzen in bleigefütterten Behältern und Absetzenlassen; Seifenwasser von dem Schafwollentfettungsprocesse aus Wollspinnereien, aus welchem gewöhnlich durch Versetzen mit etwas Schwefelsäure die ans Alkali gebundenen Fettsäuren ausgeschieden, diese oberflächlich abgehoben, im Wasserbade umgeschmolzen, klären gelassen werden, das Klare abgezogen und der Bodensatz zur Gewinnung von noch etwas Fett ausgepreßt wird. Umständlicher ist das Verfahren, das Seifenwasser zuvor durch Chlorcalciumlösung zu zersetzen und durch verdünnte Salzsäure die Fettsäuren aus der Kalkseife abzuscheiden (Bolley in Dingler's Journ. 153, 215) oder gar nach dem Vorschlage von Tabousin und Lembert (Polyt. Centralbl. 1859, S. 285; 1860, S. 1552) ein Eisensalz zur Zerlegung des Seifenwassers anzuwenden.

Die Behandlung des durch hinreichend langes Schmelzen von Wasser völlig befreiten Fettes mit Schwefelsäure findet in der Fabrik von Masse und Tribouillet in einem mit Blei ausgefütterten Eisenblechkessel (sonst auch Kesseln aus Kupferblech) Statt. Der Kessel *A* (Fig. 1148) ist mit einem Bleiaufsatz *B* und dieser mit einem Deckel *C* versehen, welcher das Mannloch *a* zum Einbringen der Materialien und zwei Beobachtungsfenster

Fig. 1148.



b enthält. Nach dem Eintragen von Fett und concentrirter Schwefelsäure läßt man durch *c* Wasserdampf von 110 bis 115° C. während 12 bis 18 Stunden in den den Kessel umgebenden Mantel *d* eintreten, welcher das Condensationswasser durch *e* entläßt. Mittelst einer durchlöcherten Platte *f*, durch eine Kurbel an der Stange *g* auf- und niederbewegt, wird gerührt. Anfangs entwickeln sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fettsäuren, das Glycerin ꝛc. sehr übel riechende Dämpfe von Acrolein, brenzlichem Oel und schwefliger Säure bei einer violetten Färbung, welche, durch die Fenster zu beobachten, durch ein Rohr *h* unter eine Feuerung oder in einen Schornstein geleitet werden. Verschwindet die violette Farbe und nehmen erkaltete Proben nach obiger Zeit unter Verschwinden der violetten Farbe mehr Consistenz und einen höheren Schmelzpunkt an, so läßt man die Masse 2 bis 3 Stunden in Ruhe. Bei nicht vollständiger Zersetzung entwickeln die noch Glycerin enthaltenden Fettsäuren demnächst beim Destilliren Acrolein. War das angewendete Fett noch wasserhaltig, so wird die Schwefelsäure wegen Verdünnung unwirksamer.

Wie bereits bemerkt, entstehen bei diesem Processe durch Einwirkung der Schwefelsäure besonders auf das Glycerin, die Oelsäure und mechanische Beimengungen, aber auch auf die festen Fettsäuren theerartige dunkle Massen, welche mit steigender Temperatur beim Erkalten um so härter werden und sich nur unvollständig von den Fettsäuren trennen. Bei Temperaturen unter 80° C. ist das Verkohlungsproduct weich, elastisch, bleibt in den fetten Säuren gelöst und giebt keine Fettsäure durch alkalische Verseifung ab; bei Temperaturen über 100° C. wird die Masse theerartig und hart, scheidet sich mehr von den fetten Säuren, enthält aber noch solche, die dann durch Naphtha und Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden können. Pferdefett wird am schnellsten durch Schwefelsäure zerstört. Nach den Untersuchungen von Staß beträgt der Verlust an verkohltem und zerstörtem Theil des Fettes etwa $\frac{1}{8}$, steigt aber in manchen Fabriken auf $\frac{1}{6}$, selbst $\frac{1}{5}$, und wächst mit der Menge Schwefelsäure und der Temperatur.

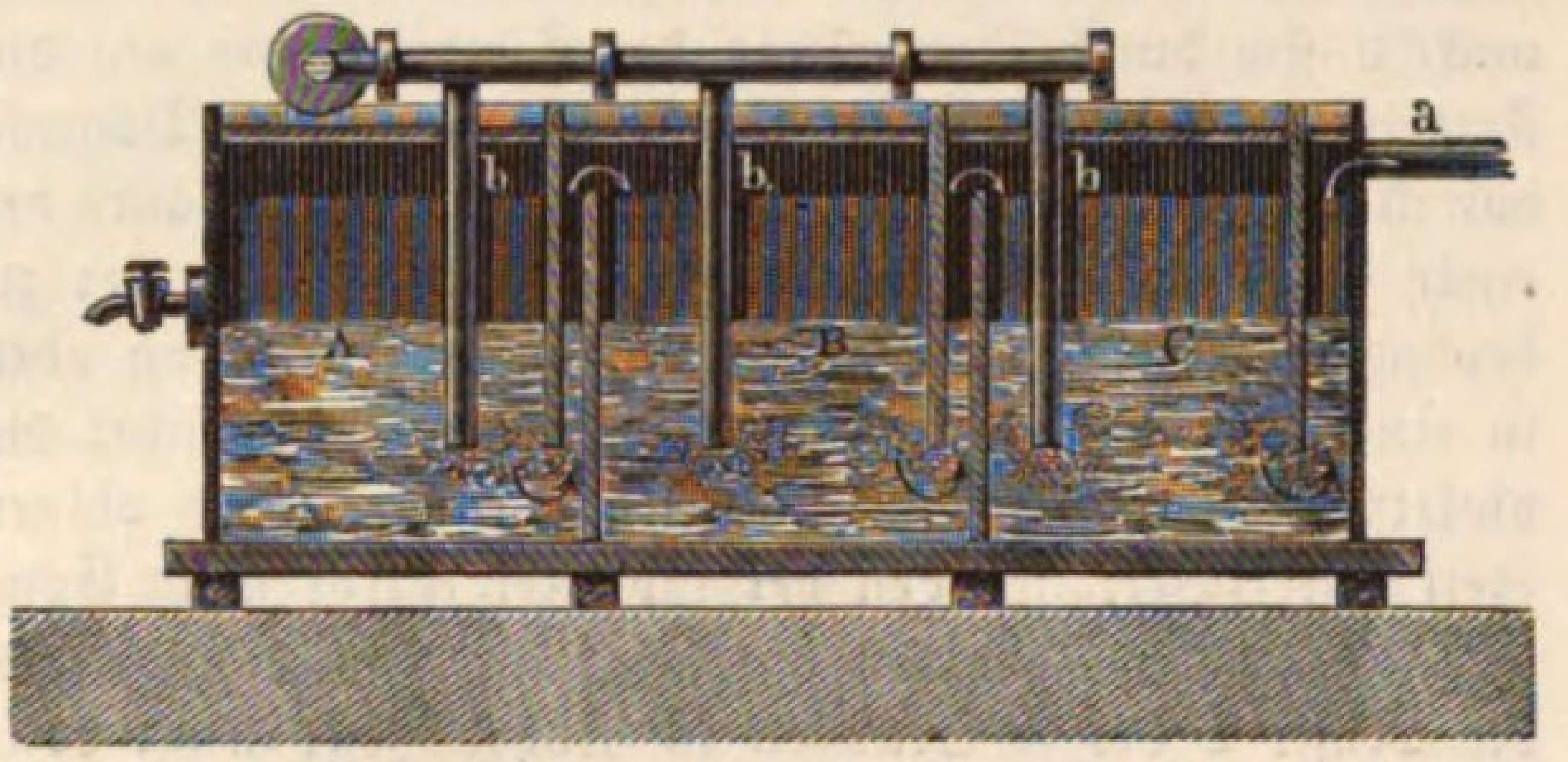
Ein wesentliches Erforderniß ist, die bei dem Verseifungs-, sowie bei dem späteren Destillationsprocesse entstehenden stinkenden Gase ꝛc. mittelst eines Sammelcanals durch eine Feuerung oder in einen Desinfectionsofen nebst Sicherheitsapparat zu leiten*).

Behuf Abscheidung der Schwefelsäure und des Glycerins von den Fettsäuren wird die etwas abgekühlte schwarze oder dunkelgefärbte Masse mit Wasser von 100° C. (nicht kälter) in der Weise behandelt (das Waschen), daß man sie in einen mit $\frac{1}{3}$ Wasser gefüllten Kasten (Fig. 1149) mit drei Abtheilungen bringt, in deren jede ein Dampfrohr *b* führt. Nachdem die saure Flüssigkeit in der ersten Abtheilung *A* durch Dampf zum Kochen gebracht, bewegt sie sich beim Nachfüllen von saurem Wasser in die zweite *B* und von hier in die dritte *C* und fließt nach dem Absatz der in den Abtheilungen obenauf zurückbleibenden Fettsäuren durch ein Rohr *a* in noch drei ähnliche Reservoire ab, welche

*) Förster's allgemeine Bauzeitung, 1862, Heft 1; Eulenberg, Schädliche und giftige Gase. 1865, S. 235.

aber durch Dampf nicht mehr geheizt werden. Damit demnächst bei der Destillation kein Steigen stattfindet, entwässert man die Fettmasse, deren Schmelzpunkt sich durch die Behandlung mit Schwefelsäure und heißem

Fig. 1149.



Wasser wesentlich erhöht hat, durch Erwärmen in einer etwa 5 Fuß im Quadrat haltenden Pfanne mittelst der verlorenen Wärme von der Dampfheizung. Bei Palmöl stehen die Schmelzpunkte im rohen, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelten Zustande in dem Verhältniß von 30, 38 und 43,8°, bei gemengtem Knochen- und Küchenfett von 24, 36 und 38° C.

Auf Price Belmont Works in London wird Palmöl, am besten nach de Watt (Dingler's Journ. 176, 414) mittelst sauren chromsauren Kalis und Salzsäure gebleicht, in einem bleiausgeschlagenen Behälter von 16 bis 20 Tonnen Fassungsraum mittelst Dampfs eingeschmolzen, einige Zeit stehen gelassen, in ein großes Gefäß gepumpt, dem auf 170° C. erhitzten Palmöl concentrirte Schwefelsäure (6 Pfd. auf 112 Pfd. engl. Oel) zugesetzt und die Temperatur mittelst überhitzten Dampfs auf 176° C. erhöht. Die Reaction ist vollendet, wenn bei einer genommenen Probe die ausgeschiedene stark geschwärzte Fettmasse zu einer ziemlich festen Masse krystallisirt. Die dunkel gefärbten Fettsäuren werden in einen Behälter gepumpt, hier zwei Stunden mit kochendem, etwas angesäuertem Wasser gewaschen, 24 Stunden der Ruhe überlassen und dann das Wasser entfernt. Die sauren Wässer dienen zum Reinigen der Rohfette (S. 1341), zum Zerlegen von Kalkseife ꝛc.

Das Ausbringen an rohen Fettsäuren wird sehr verschieden angegeben. Einige wollen 88, Andere nur 85 Proc. (entsprechend 82 bis 77 Proc. destillirter Säure) erhalten haben. Bei eigens zur Aufklärung dieses Punktes angestellten Versuchen erzielte Staß 87 Proc. vom Talg rohe Fettsäuren, bei 43° schmelzend, wozu noch 2,5 Proc. kamen, welche durch Extraction der theerartigen Substanz mittelst Naphtha erhalten wurden. Aehnlich auflösend wie letztere wirkt auch Schwefelkohlenstoff.

Als Surrogat für Schwefelsäure haben Krafft und Tessié du Mottay (Dingler's Journ. 152, 459) wasserfreies Chlorzink empfohlen, welches ähnlich wie Schwefelsäure zwischen 150 bis 200° C. die Fette zersetzt und beim demnächstigen Waschen mit Wasser unter Abscheidung der Fettsäuren wieder in Lösung geht. Das Verfahren ist besonders für solche Fälle empfohlen, wo man Schwefelsäure, was mißlich und gefährlich ist, mit großen Kosten übers Meer zu den Fettquellen (z. B. nach Südamerika) transportiren muß, was mit dem geschmolzenen Chlorzink ohne alle Uebelstände geschehen kann. Man braucht nach Versuchen im Kleinen 8 bis 12 Proc. vom Gewicht des Fettes Chlorzink. Wegen dessen Wiedergewinnungskosten wird dieses Verfahren unter gewöhnlichen Verhältnissen mit den übrigen Methoden nicht concurriren können, wohl aber ist es in Gegenden eingeführt, wo die Schwefelsäure sehr theuer kommt (Südamerika, Australien ꝛc.).

b) Nach der Methode von Knab durch Schnell- oder fractionirte Verseifung *). Die schon im Jahre 1855 nach Knab's Princip arbeitenden Fabriken brachten in zwei getrennten Gefäßen mittelst Wasserdampfs concentrirte Schwefelsäure und Fett (Palmöl) auf eine Temperatur von 90° C., ließen in einen bleiausgefütterten Kippkasten 50 Kil. Fett und 15 Kil. Schwefelsäure einlaufen, dann unter heftigem Umrühren die Masse einige Minuten auf einander wirken und entleerten den sich zu färben beginnenden Inhalt durch Umkippen des Kastens in ein darunter befindliches Gefäß mit siedendem Wasser, wo dann die fetten Säuren alsbald auf die Oberfläche des sauren Wassers traten, welches von der sich in geringem Maße bildenden Theersubstanz zu unterst gefärbt ward. Die Fettsäuren wurden dann noch zweimal gewaschen.

Man ging dann mit dem Schwefelsäurezusatz allmälig von 30 auf 15 Proc. (de Milly für Palmöl), 10 bis 12 Proc. (Roubaix u. Oudenkoven zu Borgerhout bei Antwerpen, Hughes' Patent) und in der Fabrik von Roubaix-Jenar und Janssens zu Cureghem bei Brüssel sogar auf 4 bis 3¾ Proc. unter Steigerung der Temperatur der zu mischenden Ingredienzien herab, wobei allerdings die Zersetzung der Neutralfette nur unvollständig stattfindet, dieselbe aber dann durch längeres Kochen mit Wasser vollständig gemacht wird. Nach Staß' Versuchen ist die Wirkung mäßig verdünnter Schwefelsäure (40° B.) schon eine sehr beträchtliche und das Ausbringen an rohen Fettsäuren beträgt damit 90 bis 92 Proc., mit concentrirter Säure an 95 Proc. der Neutralfette.

In der Fabrik von Roubaix-Jenar und Janssens zu Cureghem bei Brüssel werden 3,75 bis 4 Proc. auf 100° C. erwärmte Schwefelsäure langsam in ein auf 110 bis 115° erhitztes Gemenge von gleichen Theilen Talg und Palmöl gegossen, 10 bis 12 Minuten damit umgerührt, die Masse in ⅔ ihres Volums siedendes Wasser gegossen, 2 Stunden umgerührt und die fetten Säuren mit heißem Wasser ausgewaschen, wobei sich, der Ruhe überlassen, noch eine kleine Menge Theer abscheidet. Die dunkel bernsteingelben, wenig ins Schwarze ziehenden Fettsäuren werden destillirt und sollen 90 bis 92 Proc. destillirte Säuren von 100 Rohmaterial incl. der mittelst Schwefelkohlenstoff aus dem Theer ausgezogenen Fettsäuremenge liefern.

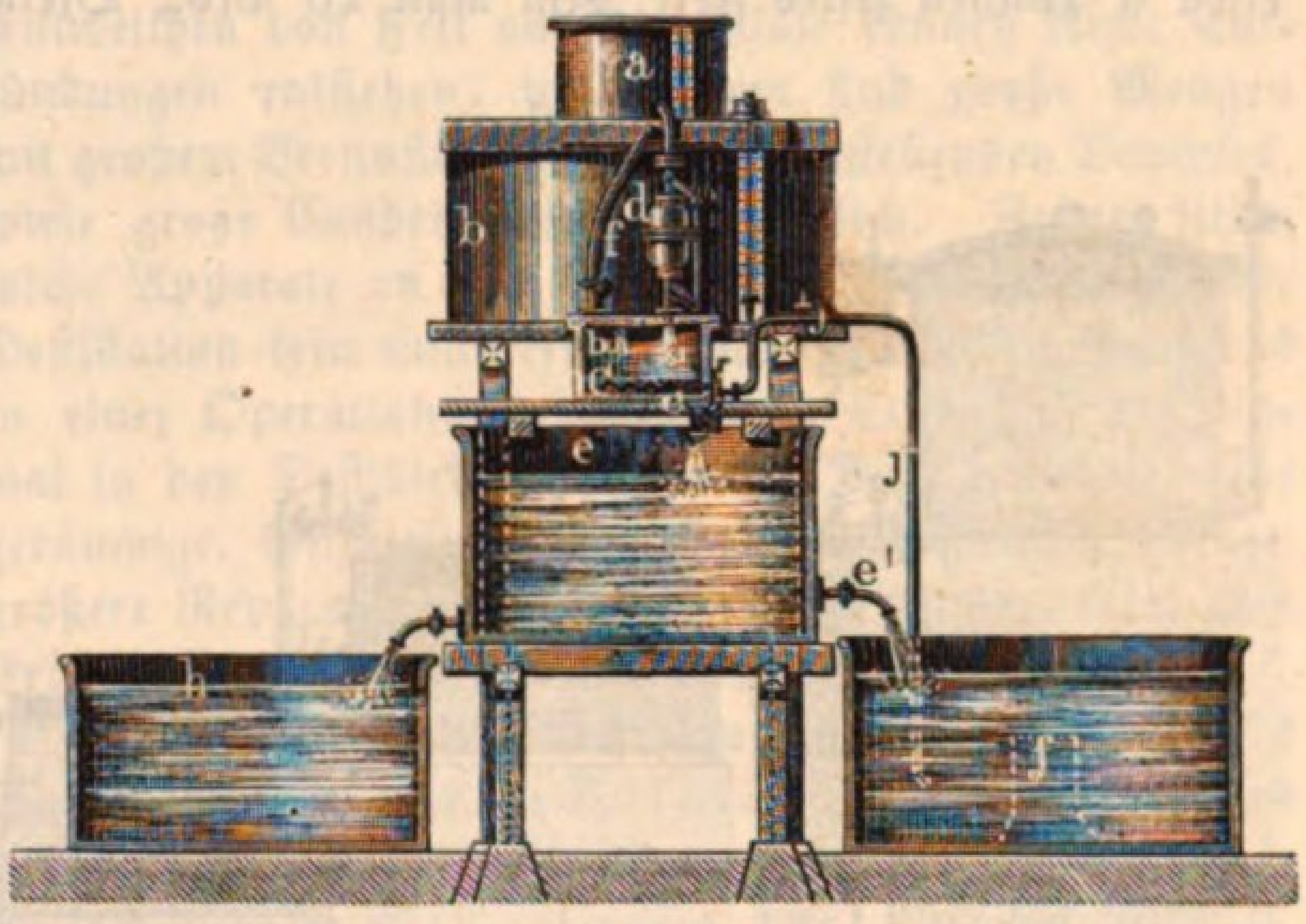
*) Staß in Dingler's Journ. 75, 68; Polyt. Centralbl. 1865, S. 469; Wagner's Jahresber. 1864, S. 633; Hughes' Methoden in Dingler's Journ. 163, 67; Verfahren von Scheurweghs und de Boisserolle im Polyt. Centralbl. 1862, S. 1651.

Wie bemerkt, nimmt man in der Fabrik von **Roubaix** und **Oudenkoven** zu Antwerpen mehr Schwefelsäure. Die Besitzer fanden, daß 10 Proc. 60-grädiger Säure (= 7,7 Proc. 66-grädiger) binnen einer halben Stunde das Fett verseifen, und kocht man das Gemisch noch 10 Stunden lang mit Wasser, so erhält man 94 Proc. rohe Fettsäuren.

In beiden Fabriken hat man besondere **Desinfectionsvorrichtungen** (Ann. des min. 1865, Tome VII, p. 378). In ersterer geschieht das Schmelzen des Talgs in offenen Kesseln, dagegen die Verseifung mit Schwefelsäure in geschlossenen Gefäßen, aus denen ein Bleirohr die übelriechenden Gase und Dämpfe in einen mit einem Schornstein communicirenden Canal abführt, wodurch allerdings die Arbeiter, nicht aber die Umgebung völlig geschützt werden. Die erhaltenen fetten Säuren läßt man sich in vier großen mit Mauerwerk umgebenen Reservoiren, welche durch Oeffnungen mit dem Schornstein in Verbindung stehen, absetzen. Die Destillirgefäße sind gut situirt und die destillirten Säuren gelangen in völlig geschlossene Gefäße, während die übelriechenden Dämpfe davon unter eine Feuerung geleitet werden. — In der anderen Fabrik in Brüssel sind noch umfangreichere Vorsichtsmaßregeln angeordnet; bei der geringen Menge angewendeter Schwefelsäure, $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc., ist die Entwicklung von schwefliger Säure ꝛc. ganz unbedeutend. Sobald man zu der beabsichtigten Verseifung des Fettes durch Wasser allein bei 12 Atmosphären Druck übergegangen sein wird, entwickelt sich gar keine schweflige Säure mehr. Bei der Destillation entwickelte Dämpfe werden in einen Condensator geleitet und durch sorgfältige Ueberwachung des Destillirapparats vermeidet man möglichst die Entstehung von Acrolein; die Arbeiter werden gestraft, wenn sich dasselbe in größerer Menge entwickelt. Sorgfältig wird die Fabrikssohle, auf welche fettige Theile gelangen könnten, öfters mit Sägespänen bestreut, diese durch Pressen von Fett befreit und die Preßrückstände mittelst Schwefelkohlenstoffs zur Ausziehung von noch einigen Procenten Fett behandelt. Bei der Destillation erfolgende theerhaltige Substanzen wurden anfangs auf einem Heerde verbrannt; da aber hierbei starker Rauch entstand, erzeugt man jetzt Leuchtgas daraus. Die Pressen für die Stearinsäure sind mit Metallrinnen umgeben, welche die ausgepreßte Flüssigkeit in ein unterirdisches Reservoir führen.

Dem **Knab**'schen Apparate (S. 1344) ähnlich, aber compendiöser ist derjenige von **Hughes** (Fig. 1150). *a* Bleigefäß zur Aufnahme von concentrirter Schwefelsäure, durch Dampf auf 105° C. erwärmt. *b* Gefäß zur Aufnahme von 4 Tonnen Fett, durch eine Dampfschlange auf 125° erhitzt. *c* Mischungsgefäß, in welches man aus *b* durch den Hahn *b'* 2 Ctnr. Fett und aus *a* etwa 25 Pfd. Schwefelsäure, in dem mit zwei durch eine Stange verbundenen Hähnen zum Ab- und Zufluß versehenen Gefäß *d* gemessen, abläßt. Schwimmer an den Gefäßen *a* und *b*, die mit Zeiger und Scala an der Außenseite in Verbindung stehen, lassen ebenfalls das richtige Abmessen der Ingredienzien zu. Ein vom Gebläse durch die Röhre *J* in *c* eingeführter Luftstrom erhält die Ingredienzien in Mischung. Nach beendigter Reaction, deren Dauer sich nach der Natur der Fette richtet und während welcher durch das Rohr *f* die gebildete schweflige Säure in den Fettkasten *b* tritt und zur Erhärtung der darin befindlichen Sub-

Fig. 1150.



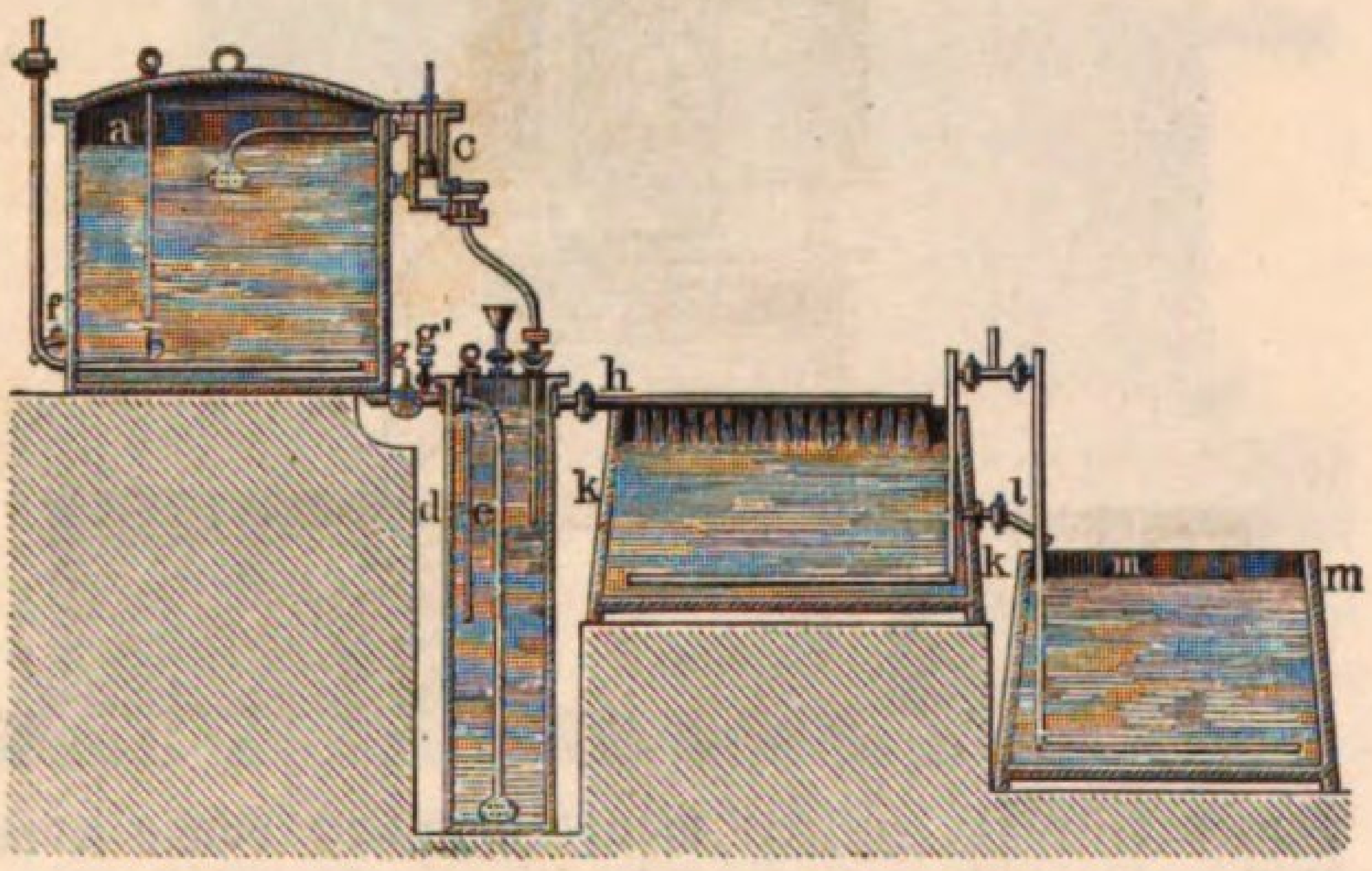
stanzen beiträgt, entleert man den Inhalt von *c* jedes Mal in den mit kochendem Wasser gefüllten Bottich *e*, stellt, wenn derselbe voll, das Sieden ein, läßt zwei Stunden absetzen und zieht die abgeschiedenen fetten Säuren durch den Hahn *e'* ins Gefäß *f* zum Waschen mit Wasser ab, das saure Wasser ins Gefäß *h* zum reinigenden Waschen der rohen Fette.

Neuere Vorschläge gehen auf die **gleichzeitige Anwendung von Schwefel- und Salpetersäure zur Zersetzung der Fette** hinaus. So lassen **Scheurweghs** und **de Boisserolle** auf 110 bis 115° C. erwärmtes Fett aus einem Behälter in einen aus Eisenplatten gebildeten, 90 Fuß langen, in verticaler Richtung im Zickzack hin und her laufenden Canal mit $\frac{4}{5}$ Zoll Fall auf 36 Zoll fließen. Der Deckel des Canals wird aufgeschroben und ist somit wegnehmbar; unter seinem Boden befindet sich ein abgeschlossener Raum zur Einleitung von Dampf. Schwefelsäure von 66° B. und 110 bis 115° C. fließt nahe am Fettzufluß durch einen Trichter im Deckel des obersten Zickzacks ein und Salpetersäure von 32 bis 35° C., welcher die gleiche Temperatur durch Beimengen von $\frac{1}{4}$ Alkohol von 65° B. oder mehr gegeben ist, ebenfalls durch einen Trichter in einiger Entfernung vom Schwefelsäuretrichter. Beim Durchlaufen des Canals mischen sich Fett und Säuren, gelangen dann in ein Gefäß, wo sie erst durch einen eingeführten Luftstrom noch tüchtig durchgemischt und nach beendigter Reaction mit durch Dampf erhitztem Wasser darin zersetzt werden. Der Abschluß von Luft im Canal giebt ein schöneres Product, welches sonst unangenehm röthlich ist.

Dieselben Erfinder benutzen auch einen liegenden Cylinder mit halbkugeligen Enden, in welchen durch denselben Trichter erst das erhitzte Fett, dann die Säuren eingelassen wird. In den die untere Hälfte des Cylinders umschließenden Mantel läßt man Dampf treten und bringt durch S-förmig gebogene Schaufeln an einer durch den Cylinder gehenden gedrehten Welle die Massen in innige Berührung. Nach beendigter Reaction entleert man den Cylinder durch einen seitlich im Niveau des Bodens befindlichen Hahn.

Um eine schnelle und vollkommene Zersetzung des Fettes mit wenig Säure zu bewirken, welche nicht concentrirt zu sein braucht und deshalb nicht verkohlend wirkt, empfiehlt Hughes folgenden continuirlichen Apparat (Fig. 1151). In dem Gefäß *a* werden etwa 6 Tonnen festes Fett, dem man 20 Proc. Oleinsäure zusetzt, mit der Dampfrohrschlange *b* auf 120 bis 150° erhitzt, welche Temperatur man während der ganzen Dauer unterhält. Das erhitzte Fett läßt man bei geöffnetem Luftzulaßhahn *g'* durch den Hahn *g* in der Röhre *e* auf den Boden des Gefäßes *d*, welches 1 Tonne 4 Ctnr. Schwefelsäure nebst der Salpetersäure enthält. Sollen die Fettsäuren demnächst destillirt werden, so wendet man Schwefelsäure von 53° B. und 105° C. an, dagegen nur von 50° B., wenn die Fettsäuren undestillirt zur Darstellung von farblosen Fettsäuren dienen sollen. Das Fett steigt durch die Schwefelsäure in *d* in die Höhe auf die Oberfläche, wird von hier mittelst der Pumpe *c* wieder in *a* übergeführt und macht dann denselben Kreislauf wiederholt durch die Säure in *d*. Mit Hülfe eines graduirten Bogens wird immer so viel Substanz abgelassen, als durch die Pumpe *c* gehoben wird. Bei diesem Verfahren erneuern sich die Berührungspunkte fortwährend und die Fette werden in verhältnißmäßig kleinen Quantitäten durch große Mengen Säure geführt. Zeigt eine durch *f* genommene Probe das Ende der Reaction an, so öffnet man die Hähne *g*, *g'* und *h* und läßt die Fettsäuren durch *h* in das Gefäß *k* abfließen, wo sie während 4 Stunden mit bis zu 12° B. angesäuertem kochenden Wasser gewaschen werden, wenn sie ohne Destillation ausgepreßt werden sollen, sonst werden sie nach zweistündiger Ruhe in *k* durch den Hahn *l* in das Gefäß *m* gelassen und hier 3 Stunden in reinem kochenden Wasser gewaschen, dieses zwei Mal erneuert und beim letzten Male 2 Proc. Kochsalz zugesetzt.

Fig. 1151.



2) Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren. Die mittelst Schwefelsäureverseifung abgeschiedenen krystallinisch blättrigen, gewöhnlich schwarzen Fettsäuren bedürfen zur weiteren Reinigung von dem beigemengten Theer und in Folge unvollkommener Verseifung noch anwesenden Neutralfettes (25 bis 30 Proc.) einer Destillation, bei welcher in passender Temperatur die Fettsäuren sich verflüchtigen und die Dämpfe condensirt werden müssen*). Man nahm früher an, daß die Fettsäuren bei dieser Operation, wenn sie in der richtigen Temperatur ausgeführt, keine Veränderung erleiden, es ist aber nach Staß wahrscheinlich, daß Oelsäure und auch Stearinsäure ohne tiefer gehende Zersetzung nicht destillirbar sind, wofür die Umstände sprechen, daß die destillirte Oelsäure keine Elaidinsäure (S. 1324) beim Behandeln mit salpetriger Säure oder Quecksilbernitrat mehr giebt, und daß in der destillirten Oelsäure feste Fettsäuren vorhanden sind, die vor der Destillation nicht darin existirten. Auch erhöht sich der Schmelzpunkt der Fettsäuren durch die Destillation abermals, bleibt aber in den verschiedenen Perioden der Destillation nicht gleich, und zwar sind, wie aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgeht, bei Palmöl die später übergehenden, weniger flüchtigen Destillationsproducte weicher und leichter schmelzbar, als die anfangs erfolgenden, während bei Abfallfett sich der Schmelzpunkt anfangs mit abnehmender Flüchtigkeit erhöht, dann wieder fällt.

Nach Payen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. Periode
Küchen- u. Knochenfett	40	41	41	42	45	45	41° C.
Palmöl	54,5	52	48	46	44	41	39,5

Palmöl nach Pohl.	1.	2.	3.	4.	5.
Procent des Destillats	12	28	17	9	25
Schmelzpunkt	51,4	45,8	45,4	44,4	42,8° C.
	weiß.		bräunlich und schmierig.		

Nach neueren Untersuchungen von Bolley und Borgmann destillirt die Oelsäure im Wasserdampfstrom von 250° C. unzersetzt über und es findet die Bildung fetter neutraler und saurer Körper in der destillirten Säure nur dann Statt, wenn die Destillation bei höherer Temperatur geschieht.

Ist die Temperatur bei der Destillation der Fettsäuren zu hoch, z. B. 300° und darüber, so zersetzen sich dieselben merklich, namentlich die Oel- und Stearinsäure, es entstehen Kohlenwasserstoffe und dunkel gefärbte Destillate mit widrigem Geruch, welche zur Entfernung des letzteren einer längeren Behandlung mit Wasserdampf und einer nochmaligen Destillation bedürfen, womit unnützer Zeit- und Kostenaufwand bei vermindertem Ausbringen verbunden. Um nun beim Destilliren eine richtige Temperatur erhalten zu können, nimmt man dasselbe in einer Atmosphäre von überhitztem Wasserdampf vor, mit dessen Anwendung (seit 1842) Jones, Wilson und Gwynne das ganze Verfahren erst ökonomisch ausführbar gemacht haben. Es destillirt in einem solchen Dampfstrom die Palmitinsäure bei 170 bis 180°, die Oelsäure bei 200° und die Stearinsäure bei 230°, und es verhält sich bei diesen Temperaturen von 170 bis 230° das Gewicht von durch Condensation entstandenem Wasser zu dem der Fettsäure wie 7 : 1. Mit steigender Temperatur

*) Pohl, Verhalten der Fette beim Erhitzen im Polyt. Centralbl. 1861, S. 205; Buff, Ueber die Fette. Göttingen 1863, S. 21 (Dingler's Journ. 176, 144); Staß in Dingler's Journ. 175, 68; Gottlieb, Ann. d. Chem. u. Pharm. 57, 33; Varrentrapp, Ann. der Chem. u. Pharm. 35, 196; Bromeis, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 55; Bolley in Dingler's Journ. 179, 463.

nimmt die Flüchtigkeit, aber auch die Zersetzbarkeit der Säuren zu; bei Temperaturen zwischen 220 bis 240° zeigen sich 4/5 des Destillats noch ungefärbt, bei 260° tritt schwache, bei 290° merkliche und bei 320 bis 335° gelbbraune Färbung ein und es beginnt, wie bereits bemerkt, bei 300° die Zersetzung der Olein- und Stearinsäure. Das Verhältniß von Wasser zu den Fettsäuren ist bei 250 bis 260° wie 3 oder 4 : 1, bei 290° = 2 : 1, bei 325 bis 350° wie 1 : 1.

In der Praxis wendet man in der Regel höhere Temperaturen an, als die angegebenen, um aus dem beigemengten Neutralfett noch den größten Theil der Fettsäuren zu gewinnen, welche daraus, wie aus einem darauf basirten, später mitzutheilenden Verfahren hervorgehen wird, mittelst Wasserdampfs von 290° C. bei Palmöl und von 315 bis 320° C. bei Talg abgeschieden werden und bei diesen Temperaturen überdestilliren. Hierdurch erwachsen aber wesentliche Uebelstände, einmal entsteht durch Zersetzung der Fettsäuren ein Verlust von mindestens 5 Proc. davon, dann bildet sich durch Zersetzung des Glycerins das übelriechende Acrolein. Zur Vermeidung dieser Uebelstände muß man entweder die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäureverseifung vervollkommnen und die Fettsäuren dann bei niederen Temperaturen destilliren, oder die Destillation beim Auftreten des Acroleins unterbrechen und den Rückstand nochmals verseifen.

Es empfiehlt sich nach Staß, die rohen dunkel gefärbten Fettsäuren durch Pressung in einen festen und flüssigen Theil zu trennen und jeden für sich zu destilliren, wobei man Fettsäuren von sehr hohem Schmelzpunkt für Kerzen erster Qualität erzielt (die englischen Compositkerzen bestehen daraus bei Zusatz von gepreßtem Cocosöl oder gebleichtem Palmöl) und die Fettsäuren von niedrigerem Schmelzpunkt, welche sich aus der Oelsäure beim Destilliren zu erzeugen scheinen, für geringere Kerzen benutzen kann. Dieses Verfahren ist auf Belmont Works in London üblich.

Nach Cambacères (Dingler's Journ. 163, 455) erfolgen bei der Destillation der Fettsäuren Producte von verschiedenem Ansehen (weiß und undurchsichtig, mehr oder weniger krystallinisch, dabei oft gelb gefärbt) je nach der Natur des Fettes und nach der angewendeten Temperatur. Der Grund hiervon soll in der Anwesenheit einer organischen Substanz liegen, durch deren geeignete Verharzung vor der Destillation bei schöner Beschaffenheit des Products der Verlust an Fettsäuren vermindert werden soll.

Jünemann (Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866, S. 724) wandelt Talg in Fettwachs (Adipocire) um, kocht dasselbe mit dreigrädiger Schwefelsäure, dann mit Wasser aus, behandelt die Masse unter der Luftpumpe, destillirt in einem reichlichen Strom von Wasserdampf und erhält ein nicht weiter zu pressendes Fett von 62° C. Schmelzpunkt (Stearin- und Palmitinsäure), welches Kerzen erster Qualität liefert.

Die älteren Destillirapparate*) wurden entweder durch freies Feuer geheizt und zur Abführung der Destillationsproducte aus der Blase ein Dampfstrom angewendet, oder man leitete direct überhitzten Dampf in die zu destillirende Masse und durch diesen wurde die Destillation allein bewirkt. In ersterem Falle läßt sich die Temperatur nicht wohl reguliren und durch Entweichen von Fett aus der Blase können leicht Entzündungen entstehen; in letzterem sind große Mengen mit großem Brennstoffaufwande herzustellenden Dampfes, sowie große Condensatoren erforderlich. Zudem litten solche Apparate an dem Uebelstande, daß der Gang der Destillation kein ununterbrochener war, indem man das in einer Operation zu destillirende Quantum auf einmal in den Destillirkessel brachte. Dies erforderte sehr geräumige, kostspielige Destillir- und Condensirapparate, größere Reparaturen, viel Zeit und Brennmaterial zum Erhitzen der großen Fettmasse bis zum Siedepunkt.

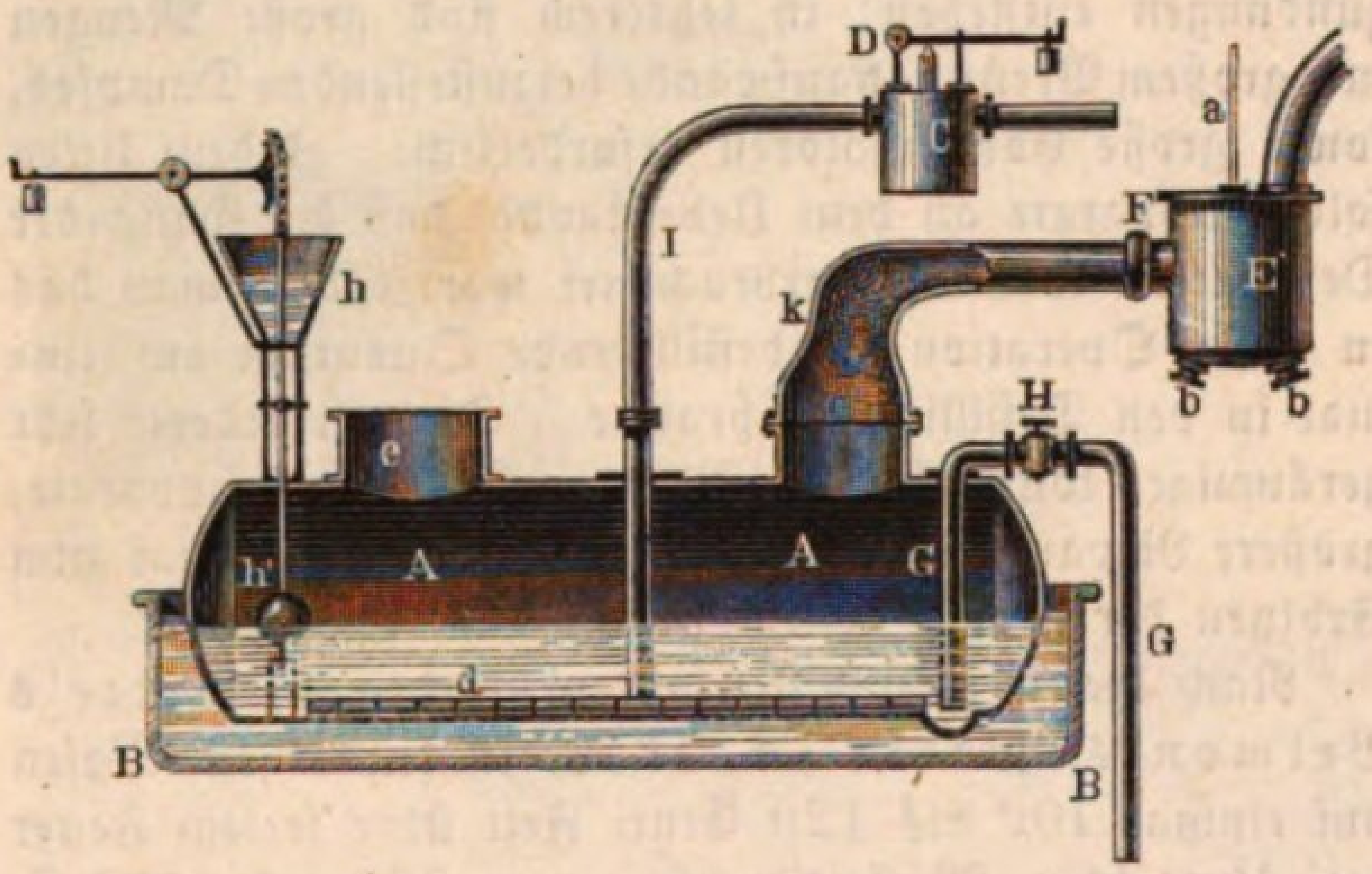
Nach diesem älteren Verfahren wurden auf Price's Belmonts Works (S. 1343) in kupfernen Blasen auf einmal 100 bis 120 Ctnr. Fett über freiem Feuer bei überhitzten Wasserdämpfen von 290 bis 300° C. abdestillirt, indem man den Dampf durch glühende Röhren treibt. Die Destillate gelangen in ein verticales Röhrensystem, welches immer noch 100° C. Temperatur hat, so daß sich nur wenig Wasser, dagegen meist nur der Oeldampf zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit verdichtet, welche unten in Gefäße abgelassen wird, worin sie alsbald zu einer weißen, festen Krystallmasse erstarrt. Der unverdichtete Wasserdampf geht in einen zweiten, mit kaltem Wasser umgebenen Kühler, in welchem sich der Wasserdampf nebst noch etwas Fettsäure condensirt, die nach dem Erstarren vom Wasser abgehoben wird. Geht kein Destillat mehr über, so füllt man den Rückstand in große eiserne Cylinder über, leitet stärker erhitzten Dampf ein und gewinnt bei dieser zweiten Destillation noch etwas, aber unreinere Fettsäure. Der hier bleibende Rückstand wird als Pech verwendet. Ein großer Theil dieser gewonnenen Fettsäure wird schon zu Kerzen (composite candles) verwendet; ein härteres, schöneres Material erhält man durch Pressen derselben auf Pferdehaarmatten in der Kälte, dann in der Hitze, worauf man nochmals mittelst Wasserdampfs in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umschmilzt. Man benutzt die Fettsäuren entweder ohne Weiteres zu Kerzen, oder versetzt sie zuvor mit gepreßtem Cocosnußöl und erhält so weitere composite candles. Im Jahre 1851 destillirte das Werk nach diesem alten Verfahren wöchentlich 2600 Ctnr. Palmöl bei 800 Arbeitern.

Es war nun ein großer Fortschritt, als Poisat und Knab einen continuirlich gehenden Destillirapparat herstellten, welcher von außen durch ein Metallbad von gewisser Temperatur geheizt und in dessen Inneres überhitzter Dampf geleitet wird. Derselbe liefert ebenso viel destillirtes Product, als ein 8 bis 10 Mal größerer Apparat mit intermittirendem Gange. Während in älteren Apparaten 18 bis 22

*) Apparate von Knab und Poisat in Dingler's Journ. 137, 216; von Bauwens in Polyt. Centralbl. 1855, S. 881; von Masse und Tribouillet in Polyt. Centralbl. 1857, S. 131; von Schattenbach in Wagner's Jahresber. 1859, S. 602; von Hughes in Dingler's Journ. 163, 67.

Ctnr. Fett und mehr auf einmal während 12 bis 15 Stunden abdestillirt wurden, destillirt man in den neueren Apparaten etwa 4 Tage lang continuirlich und entfernt dann die Rückstände. Der zur Aufnahme des Fettes bestimmte kupferne Kessel A (Fig. 1152) liegt in einer

Fig. 1152.

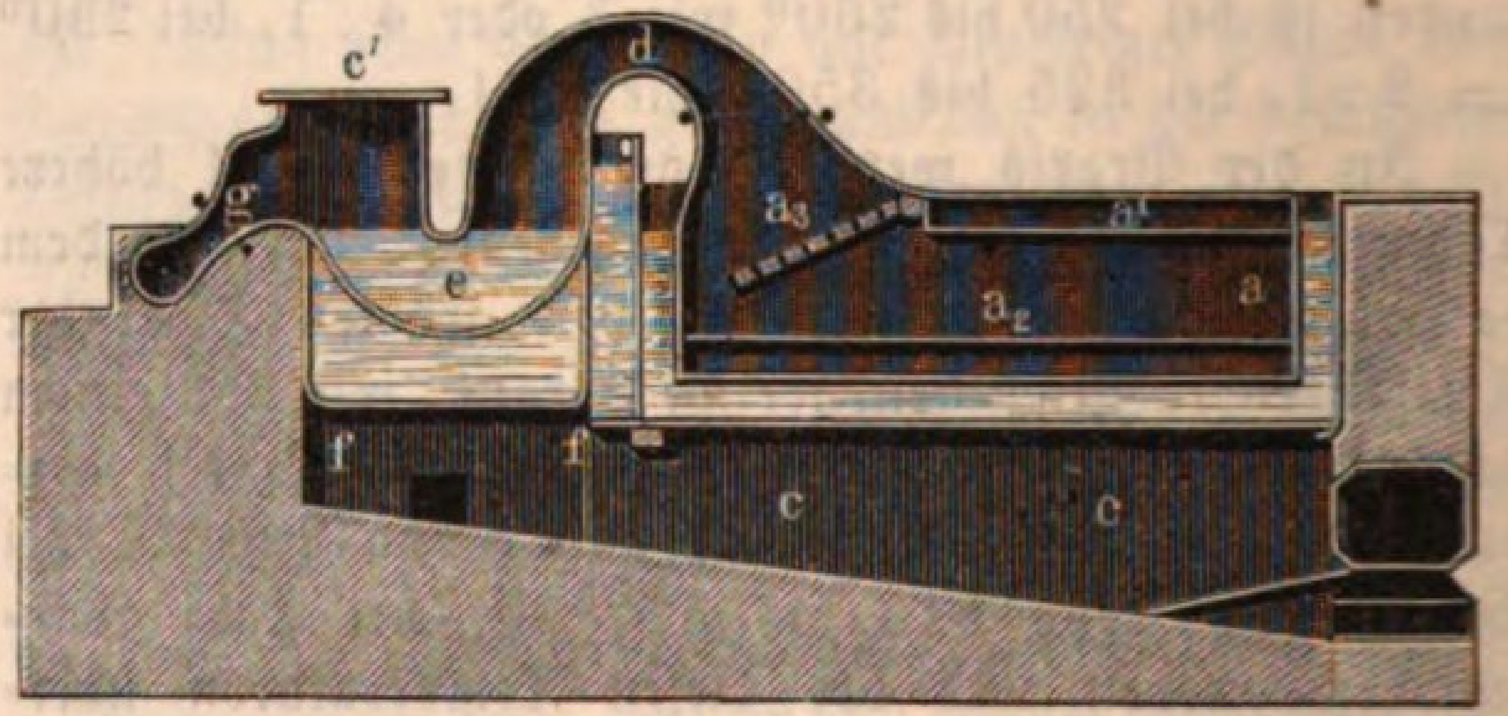


von unten erwärmten gußeisernen oder eisenblechernen, mit flüssigem Blei gefüllten Pfanne B. Das in einem Vorwärmer bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzte Fett fließt durch den Trichter h in A, wobei ein Schwimmer h' den Zufluß regelt, und füllt A bis zu $1/3$. Durch den mit Sicherheitsventil D versehenen Kasten C tritt der Dampf ins Rohr I, welches sich am Ende in zwei durchlöcherte Arme d theilt. Der Dampf soll nur die Destillationsproducte in den Condensator treiben; das Erhitzen des Fettes geschieht durch das Metallbad. Die Destillationsproducte entweichen durch den Helm k und die Röhre F in das mit Thermometer a versehene Gefäß E, in welchem sich mit fortgerissenes Fett, durch b abzulassen, sammelt, während die fettsauren Dämpfe in einen Condensator entweichen. Ist die Destillation in vollem Gange, was man am Ende des Condensators leicht sehen kann, so läßt man einen continuirlichen Strahl von Fett durch den Trichter h einströmen, wobei sich das Blei über der Feuerung stets im Schmelzen und am anderen Ende des Kessels in teigigem Zustande erhalten läßt, was für den Arbeiter ein Hauptkennzeichen der richtigen Temperatur ist. Auch befindet sich wohl in dem Kessel ein Rührer und es bedarf dann nur der Zuführung eines schwachen Dampfstromes über dem Fett, wodurch die Destillation wohlfeiler wird. Der Condensator oder Refrigerator besteht aus einem langen Kasten von Kupferblech mit abwechselnd nicht ganz auf den Boden und bis an den Deckel gehenden Scheidewänden, ganz unter Wasser gestellt in einer hölzernen, bleiausgefütterten Kufe, in welche fortwährend kaltes Wasser einfließt. Die Destillationsproducte treten an einem Ende in den Condensator ein, am anderen aus, und jede Abtheilung hat einen Ablaßhahn.

Nachdem die Destillation eine Zeitlang im Gange gewesen, hat sich der etwa $1/10$ der Fettsubstanz betragende undestillirbare theerartige Rückstand so stark angehäuft, daß man denselben ablassen muß. Man stellt alsdann den Fettzufluß für kurze Zeit ab, destillirt weiter, bis sich nahezu nichts Flüchtiges mehr entwickelt, schließt das bei F befindliche Klappenventil, öffnet den Hahn H und treibt die theerartige Masse mittelst Dampfs durch G aus.

Schattenbach nimmt die Destillation in einem in einem Bleibade stehenden gußeisernen Kessel a (Fig. 1153) vor, welcher durch Scheidewände a' und a'' in

Fig. 1153.



3 Abtheilungen getheilt ist. Das in die obere Abtheilung a' eingelassene Fett tröpfelt durch die feindurchlöcherte Bodenplatte, während überhitzter Dampf den Fettstrahlen aus der unteren Abtheilung a'' durch die mit 3 Mal so großen $3/8$-zölligen Hähnen versehene Deckplatte entgegenströmt. Noch zwei andere durchlöcherte Platten a^3 verhüten das Mitreißen von Fetttheilen. Die Dämpfe treten durch d in einen mit Aetzkalk theilweise gefüllten, in einem Bleibade f stehenden Kessel e, der durch c' gefüllt wird, durchstreichen zur Absorption der in den Dämpfen enthaltenen Kohlensäure den Kalk und gelangen in die Röhre g, deren eines Ende mit einem Dampfkessel, das andere mit einem Condensationsapparat versehen ist, in welche die Fettsäuredämpfe durch die Wasserdämpfe getrieben werden. c Feuerung für die Bleibäder.

Zur Ersparung von Brennmaterial heizen Masse und Tribouillet zu Neuilly den sonst complicirteren Destillirapparat unter Anwendung überhitzten Dampfes mittelst der von der Dampferhitzung abgehenden Feuerluft, deren Hitzgrad sich durch ein Register reguliren läßt. Die Destillirblase J (Fig. 1154 und 1155) erhält den Fettzufluß aus dem oben mit Rinnen versehenen Kessel K durch das Rohr U und entläßt die Destillationsproducte durch das Rohr T in ein durch Wasser abgekühltes Schlangenrohr. Der Wasserdampf tritt durch die Röhre D in den Behälter C, mit einem Ablaufrohr für die condensirten Dämpfe versehen, gelangt dann durch das Rohr E in die über dem Feuerraume G im Zickzack liegenden Röhren F, wo dessen Erhitzung auf 250 bis 300° C. stattfindet, und tritt dann durch ein Leitungsrohr in den Behälter R, welcher etwa aus der Blase J aufgerissene Fetttheile aufnimmt, von da durch die mit brausenartigem Ende versehene Röhre R' in die Blase J. Ein Ansatzrohr Q mit nach innen schlagendem Sicherheitsventil gestattet der Luft Zutritt, wenn sich in R oder O etwa ein luftverdünnter Raum gebildet haben sollte. Die an der Röhre U befindlichen Hähne dienen dazu, entweder das Fett aus K statt in J nach außen abzulassen oder bei geschlossenem Hahn T und geschlossenem obersten Hahn w durch die geöffneten unteren Hähne w' und w'' durch Dampfdruck von R' her die braunen harzigen Rückstände aus der Blase J ebenfalls nach außen heraus zu treiben. Zu

Anfang wird die Blase J durch ein eingeschobenes, mit glühenden Kohlen gefülltes Wägelchen, dessen Boden rostartig durchbrochen ist, erhitzt, wobei die Eisenbleche $x\,x'$ die Zuführung von Luft unter den Rost vermit-

Fig. 1154.

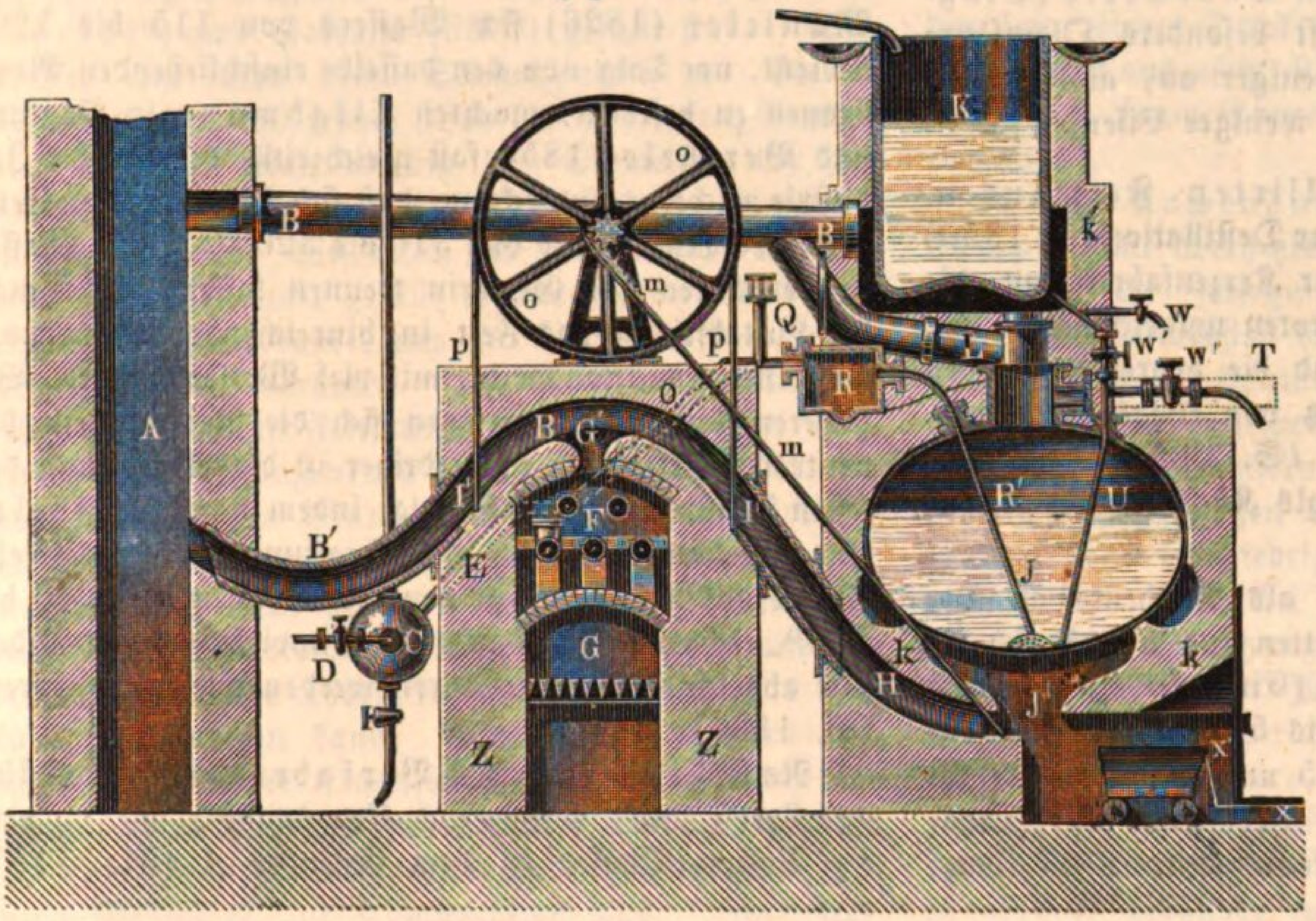
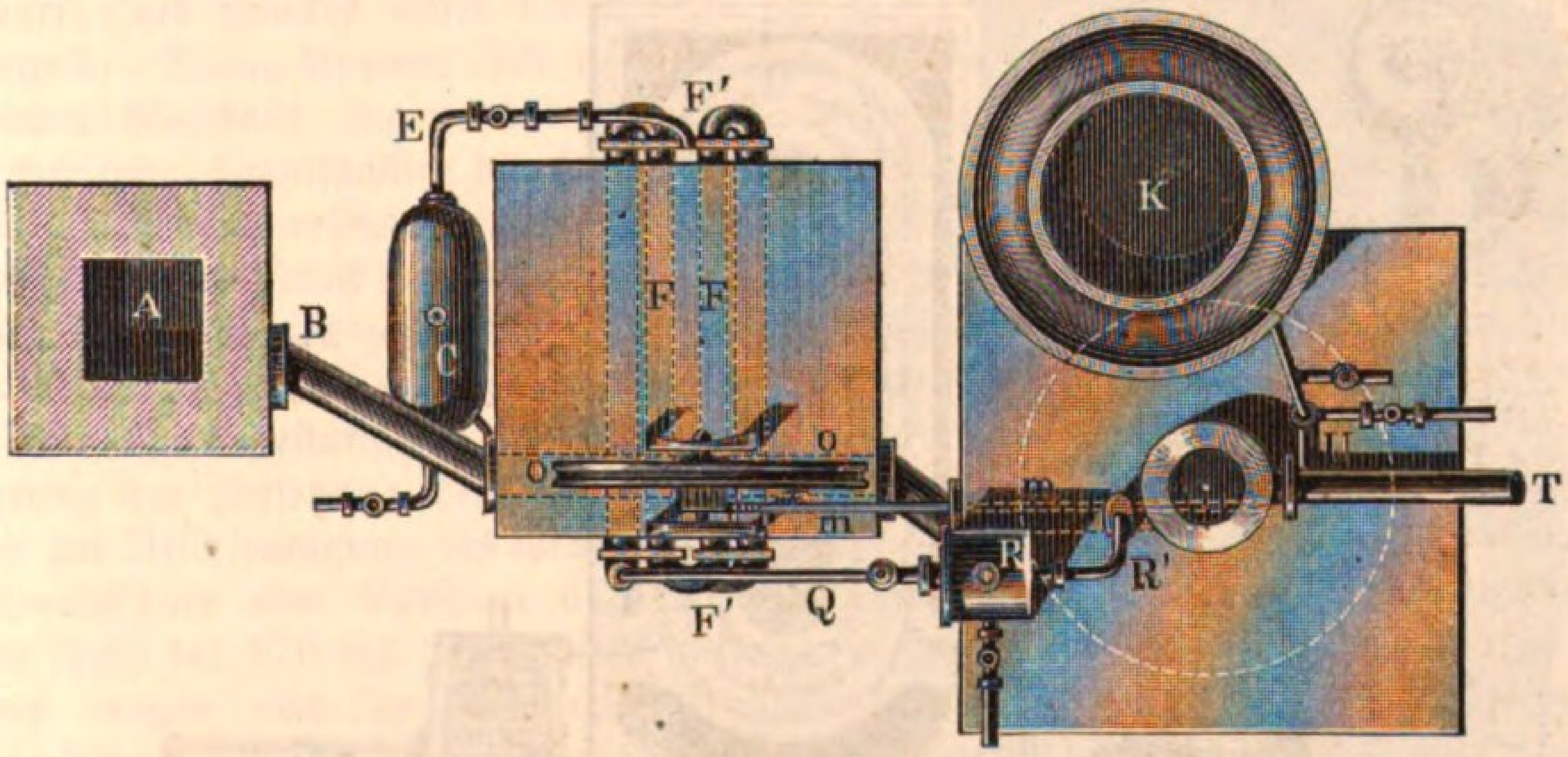


Fig. 1155.

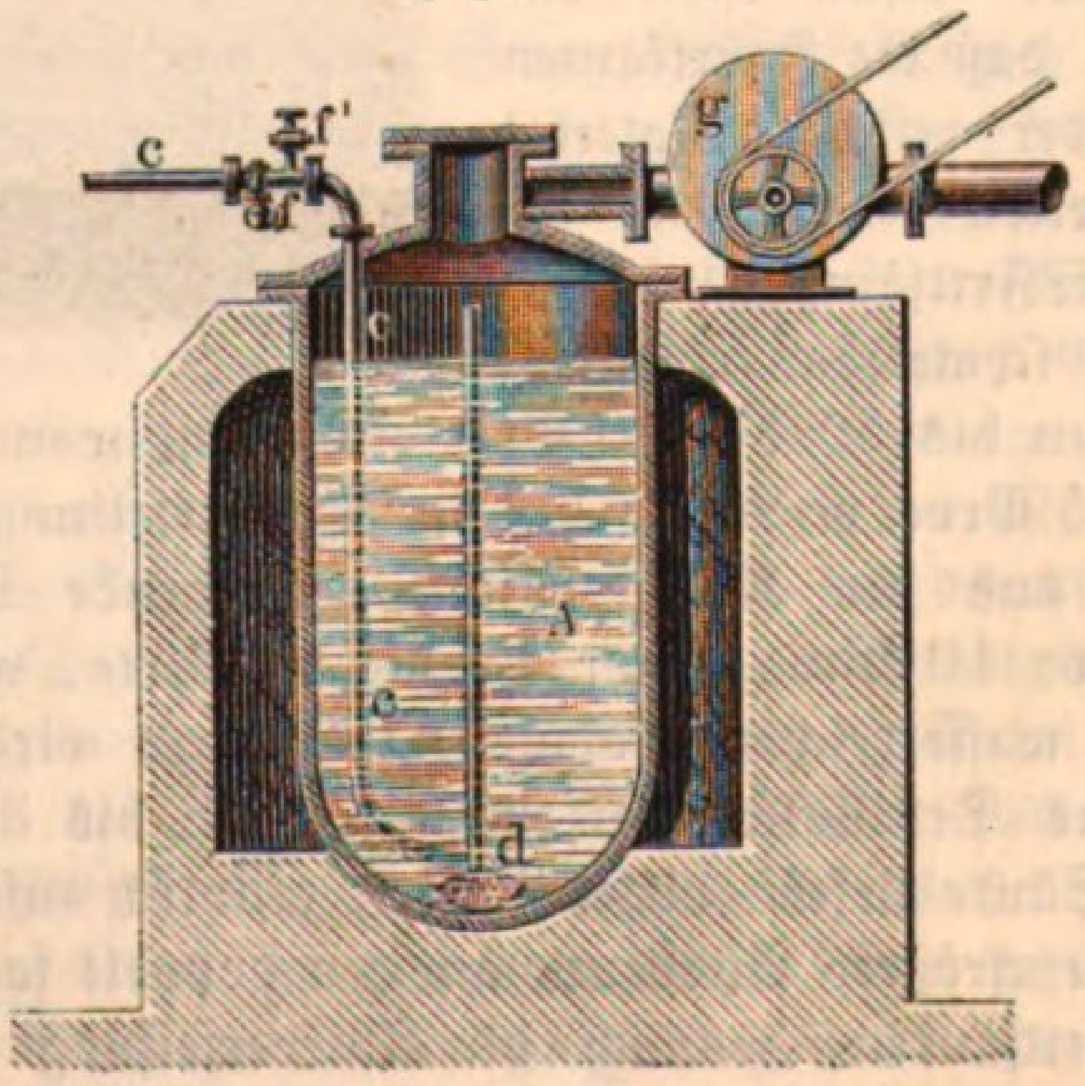


teln. Später wird der Kessel durch die abgehende Feuerluft von der Feuerung G in nachstehender Weise erwärmt. Die von dem Feuerungsraum G aufströmenden heißen Verbrennungsproducte ziehen durch G' nach B' und H, und da man anfangs den Schieber I' geschlossen und denjenigen I offen hält, so treten die Feuergase zunächst durch H unter die Blase J in den Raum J', circuliren um dieselbe in den Zügen k, umspülen dann den Fettkessel bei k' und ziehen zuletzt durch B in den Schornstein A. Ist der Kessel K hinreichend heiß, so kann man die Feuergase aus den Zügen der Blase J direct durch die Röhre L in B und A leiten. Zur Regulirung des Zutritts der Feuerluft unter die Blase J dient die Metallstange m, deren Verzahnung am oberen Ende beim Eingreifen in ein Getriebe die Rolle o dreht, sobald sie sich in Folge stärkerer oder schwächerer Erwärmung ausdehnt oder zusammenzieht. Dadurch erhalten die an einer über die Rolle o laufenden Kette p befindlichen Schieber I und I' ihr Spiel und damit hängt wieder die Regulirung der Temperatur unter der Blase J zusammen. Mit zunehmender Erhitzung der Stange m schließt sich der Schieber I im Canal H immer mehr, bei abnehmender Hitze dagegen öffnet er sich mehr. Mittelst eines in J eingesenkten Thermometers mit hervorragender Scala regelt man die Temperatur so, daß sie vor dem Zulassen der überhitzten Wasserdämpfe 250 bis 300° C. beträgt. Das Fett fließt aus K continuirlich nach J bis zu dem Zeitraume zu, wo die Reinigung der Blase von den Rückständen durch Dampfdruck stattfindet.

Hughes führt das flüssige Fett dem Kessel A durch die Röhre c (Fig. 1156) continuirlich zu, indem man den Hahn e eng stellt und eine Röhre f mit Hahn sich in die Atmosphäre münden läßt. Ueberhitzter Wasserdampf tritt durch das brausenartige Ende des Rohrs d ein und die entwickelten Dämpfe werden mittelst einer Pumpe oder eines Ventilators g angesogen und dem Refrigerator zugeführt.

Als **Producte von der Destillation** nach einer der angeführten Methoden erhält man neben den **Fettsäuren schwarzen Theerrückstand** (etwa 2 bis 5 Proc. vom angewendeten Palmöl und 5 bis 7 Proc. von Küchenfett). Letzterer wird wohl nochmals mit stärker erhitztem Wasserdampf, z. B. von 300° C., destillirt und das dann zurückbleibende Residuum als gewöhn-

Fig. 1156.



licher Theer verwendet. **Roubaix** fertigt zweckmäßig Leuchtgas daraus (S. 1345) und in Frankreich verwendet man dasselbe wohl zum Kochen schwarzer Seife. Von den zweckmäßigen Desinfectionsvorrichtungen in **Roubaix'** Fabrik war bereits (S. 1345) die Rede.

Nach den Untersuchungen von **Dankwerth** (Dingler's Journ. 179, 313) greift besonders Oleinsäure die Destillirkessel mehr oder weniger an, am stärksten Messing, weniger Kupfer, noch weniger Eisen.

3) **Pressen der destillirten Fettsäuren.** Die ersteren festeren Producte der Destillation (S. 1350) verwendet man häufig direct zur Kerzenfabrikation, die späteren weicheren werden zu Broten umgeschmolzen (S. 1332), gepreßt (S. 1333) und die gepreßten Kuchen nochmals in Wasser, bei Zusatz von etwas Oxalsäure, mittelst Dampfs umgeschmolzen (S. 1335). Die ausgepreßten Flüssigkeiten dienen als Küchenlampenöl, zur Seifenbereitung &c.

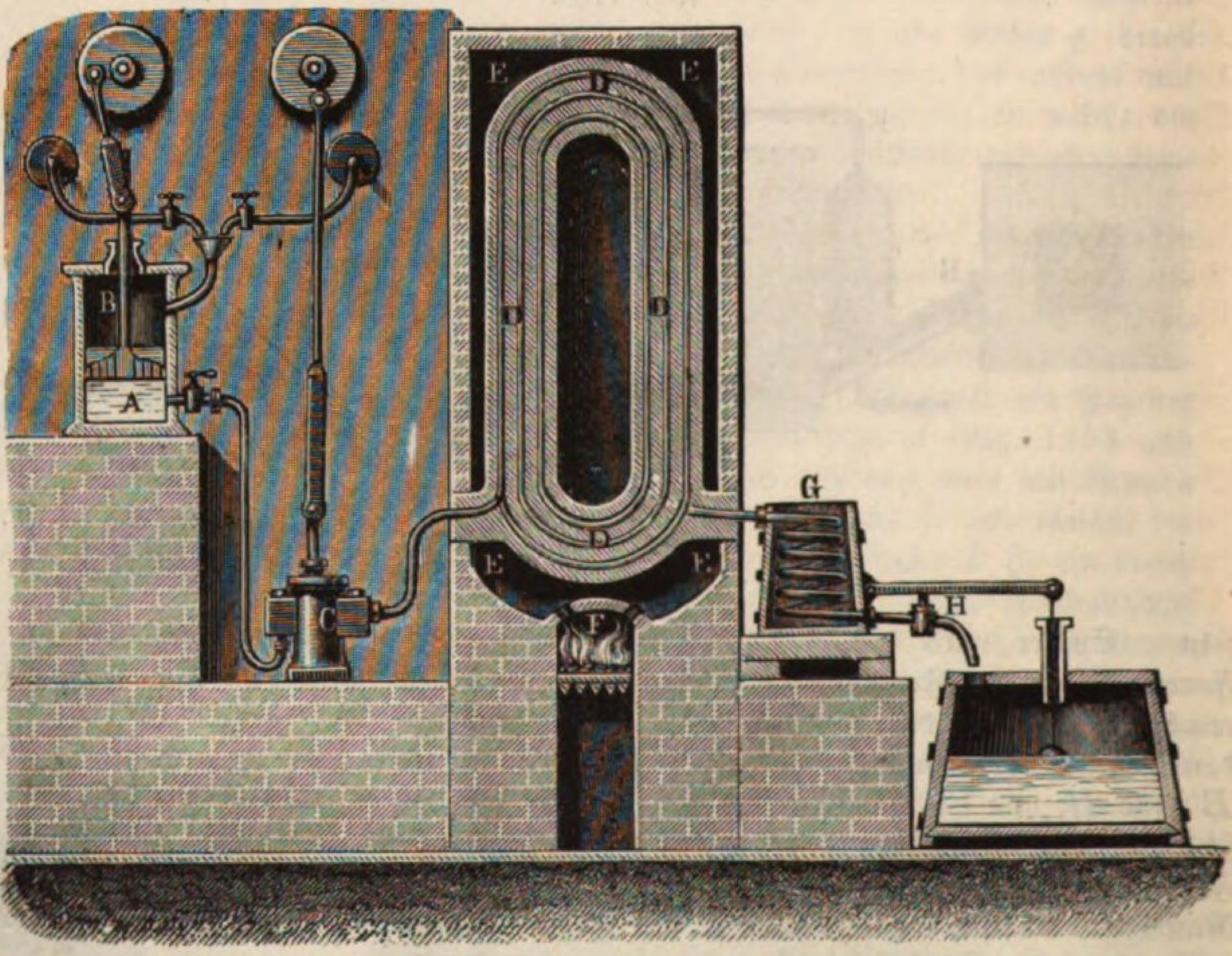
Nach **Payen** erhält man als Ausbeute an Destillationsproducten von den Fetten aus Palmöl 75 bis 80, aus Fett der Schlächtereien (Eingeweidefett) 60 bis 66, aus Olivenölabfällen 47 bis 50, aus den Seifenwasserfetten (Suinter) 47 bis 55 und aus Oelsäure 25 bis 30 Proc. Nach **Motard** giebt Talg erster Qualität, welcher durch den Verseifungsproceß 47 Proc. feste Fettsäuren liefert, durch die ältere Methode der Schwefelsäureverseifung 60 bis 64 Proc. feste Säuren mit um etwa 3 Proc. niedrigerem Schmelzpunkt, als bei Fettsäuren von der Kalkverseifung. Die Angaben über das Ausbringen bei der Schnell-Schwefelsäureverseifung variiren; nach den Einen erhält man aus einem Gemisch von Talg und Palmöl 55, nach Anderen 56 bis 58 Proc., nach **Roubaix-Jenar** und **Janssens** bis zu 62 Proc. feste Säuren. **Staß** erhielt von einem solchen Gemenge 61,6 Proc. bei 51,1° schmelzend und von Talg 61 Proc. bei 50,6° schmelzend. Man kann annehmen, daß die Fabrikanten bei minder reinem Material gut arbeiten, wenn sie 58 Proc. feste Fettsäuren, bei 50,5 bis 51° schmelzbar erhalten, und selten bis 59 bis 60 Proc. kommen, wonach man 13 bis 15 Proc. mehr als bei der Kalkverseifung erhält.

Die aus der Kalkverseifung erfolgende Oelsäure kostet etwa 10 Proc. mehr als die destillirte, weil letztere eine wasserreichere Sodaseife liefert; es wird jedoch, wenn das Destillationsverfahren nur 28 bis 30 Proc. flüssige Säure liefert, dieser Verlust reichlich aufgewogen durch die größere Ausbeute an den doppelt so theuren festen Fettsäuren, wonach die Kalkverseifung von der Schwefelsäureverseifung immer mehr verdrängt werden dürfte.

D. **Verseifung durch mittelst Hochdruckes überhitztes Wasser oder überhitzte Wasserdämpfe*).** Nachdem bereits **Appert** (1823) und **Manicler** (1826) sich Wassers von 115 bis 120° bedient, um Talg von den dasselbe einschließenden Membranen zu befreien, machten **Tilghmann** in England und **Berthelot** 1854 fast gleichzeitig die für die Industrie wichtige Entdeckung, daß sich die neutralen Fette bei einer Temperatur von 310 bis 320° C. durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin trennen lassen, wenn man bei Luftabschluß das Fett in hinreichender Berührung, am besten emulsionsartig, mit viel Wasser erhält. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die Bestandtheile der neutralen Fette, bei zu niedriger ist die Abtheilung der festen Fettsäuren unvollständig, indem nach **Berthelot** eine Wiedervereinigung der Spaltungsproducte (Fettsäuren und Glycerin) zu neutralen Fetten (bei 270 bis 100°, je nach der Dauer der Einwirkung) stattfindet. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden wie sonst gepreßt (S. 1333).

Nach **Tilghmann's Verfahren** wird das flüssige Fett (Talg, Palm- und Cocosnußöl) mit $^1/_3$ oder $^1/_2$ Volum Wasser in dem Cylinder A (Fig. 1157)

Fig. 1157.



mittelst eines auf und nieder bewegten durchlöcherten Kolbens B innig gemischt, das Gemisch von der Pumpe C angesogen und durch das schmiedeeiserne Röhrensystem D gepreßt, welches bei E von der Flamme einer

*) Wagner's Jahresber. 1855, S. 406; 1863, S. 663; Tilghmann in Dingler's Journ. 138, 122; Melsens in Wagner's Jahresber. 1855, S. 412; Wilson und Gwynne in Polyt. Centralbl. 1855, S. 1472; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 21.

Feuerung F umspielt wird. Die Röhren haben 1 Zoll Durchmesser und ½ Zoll lichte Weite und sind in einem eisernen Gehäuse eingeschlossen; in letzteres sind 4 Löcher von etwa ½ Zoll Weite und 3 Zoll Tiefe eingebohrt, die der Reihe nach, zur Beobachtung der Temperatur, mit Zinn (Schmelzpunkt 228° C.), Wismuth (270°), Blei (334°) und Salpeter (350°) gefüllt sind. Man arbeitet am besten beim Schmelzpunkte des Bleies, Palmöl zersetzt sich jedoch schon bei niedrigerer Temperatur (270°). Man erkennt das Schmelzen der genannten Substanzen in den Löchern beim Einsenken eines Eisenstabes. Wesentlich für das Gelingen ist, daß die Röhren D immer gefüllt erhalten werden und eine verticale Stellung haben, um eine Trennung des Fettes und Wassers zu verhüten. Die Destillationsproducte, welche Glycerin und Fettsäuren getrennt enthalten, werden in dem Schlangenrohr G auf 100° abgekühlt und gelangen durch ein Ventil H in einen Behälter. Man belastet das Ventil bei H so, daß dasselbe durch den inneren Druck nicht geöffnet werden kann, wenn die Heizröhren die erforderliche Temperatur besitzen und die Druckpumpe außer Thätigkeit ist, also nichts aus den Röhren entweichen kann. Wird beim Anlassen der Pumpe ein gewisses Quantum der Mischung durch den Apparat getrieben, so öffnet sich das Ventil H und es tritt aus D in G eine entsprechende Menge des zersetzten Gemisches zur Condensation aus. Zur Zersetzung des Fettes sind 10 Minuten erforderlich und es bedarf eines Druckes unter 2000 Pfd. auf den Quadratzoll. Dieser Apparat soll nur für Operationen in kleinem Maßstabe angewendet sein und stehen seiner Verbreitung hauptsächlich die Gefahren und Schwierigkeiten entgegen, welche eine Temperatur von 334°, entsprechend einem Druck von 160 Atmosphären, herbeiführt. Dem Tilghmann'schen Apparate ist derjenige von Le Mire de Normandy (1855) ähnlich.

Melsens bestätigte (1854) Tilghmann's Erfahrung der Zersetzung der Fette durch Wasser allein, oder zur Beschleunigung des Processes durch mit 1 Proc. Schwefelsäure oder Borsäure angesäuertes Wasser (⅕ vom Fett) bei 170 bis 204° C. in Autoclaven, welche indeß wegen noch größerer Gefährlichkeit, als bei Tilghmann's Apparat, nicht in weiteren Gebrauch kamen. Der Dampfkessel von etwa 20 Cubikfuß Inhalt muß nämlich mit Sicherheit einem Druck von 16 Atmosphären widerstehen.

Besser hat sich der Apparat von Wright und Wilson bewährt, aus zwei hermetisch verschlossenen starken kupfernen Kesseln über einander bestehend, durch zwei Röhren mit einander verbunden, deren eine A kurz über dem Boden des oberen Kessels mündet und fast bis auf den Boden des unteren Kessels herabgeht, während die andere B vom Deckel des unteren Kessels bis unter den Deckel des oberen Kessels führt. Man füllt nun den unteren Kessel mit Wasser bis zur Rohrmündung A, den oberen mit Fett bis zur Rohrmündung B nahe unter dem Deckel und erhitzt den unteren Kessel, wo dann die entstehenden Wasserdämpfe in den oberen Kessel treten und sich in dem leeren Raum unter dem Deckel condensiren. Das entstehende Wasser sinkt durch das Fett zu Boden und fließt durch die Mündung des hier befindlichen Rohres wieder in den unteren Kessel, wird hier von Neuem erhitzt und so fort, so daß Wasser und Fett stets in inniger Mischung gehalten werden.

In einem kleinen Apparat dieser Construction erhielt Cloëz aus 8 Kil. Talg, mit 16 Liter Wasser 8 Stunden lang einem Druck von 15 Atmosphären = 200° Temperatur ausgesetzt, 97,5 Proc. schön weißer und harter Fettsäuren, kaum Spuren von einer verseiften Substanz enthaltend.

Durch Anwendung überhitzter Wasserdämpfe statt überhitzten Wassers haben Wilson und Gwynne die Zersetzung des Fettes sehr vereinfacht, allerdings auf Kosten der Zeit. Dieselben erhitzen das Fett durch directe Heizung in Retorten auf 290 bis 315° und leiten in dasselbe während 24 bis 36 Stunden durch ein schmiedeeisernes Rohr bis auf 315° C. erhitzten Dampf, dessen Temperatur constant zu erhalten ist, weil sonst bei niedrigerer Temperatur die Zersetzung verlangsamt wird, bei höherer Temperatur aber eine unerwünschte Zersetzung der Fettsubstanz unter reichlicher Bildung von Acrolein eintritt. Abgeschiedene Fettsäuren und Glycerin leitet man in einen Refrigerator, verarbeitet erstere direct auf Kerzen und reinigt letzteres durch nochmalige Destillation. Dieses Verfahren soll von Price's Compagnie in England in großem Maßstabe mit Vortheil ausgeführt werden, desgleichen in einer Fabrik in Petersburg und zu Wiborg in Finnland. In letzterer wird Talg in einer großen kupfernen Blase auf 240° C. erhitzt und Wasserdampf, in kupfernen Röhren ohne Spannung auf 300° erhitzt, hinzugeleitet, wo dann die Fettsäuren überdestillirt und entweder direct oder nach vorherigem Pressen zu Kerzen verwendet werden. Man erhält von 100 Pfd. Talg 66 Pfd. Stearinsäure, bei 56 bis 57° schmelzend, während die Verseifungsmethode mit Kalk nur 45 bis 50 Proc. liefert, und zwar in Folge der größeren Krystallisationsfähigkeit der destillirten Stearinsäure, welche sich dann vollständiger von der Oelsäure trennt. Die in der Blase zurückbleibende braune pechartige Masse wird zur Darstellung von Photogen und Anilin benutzt. Als Schattenseiten dieser Methode sind zu bezeichnen die Kostbarkeit der kupfernen Apparate und der Dampfröhren, die Gefahr des Ueberschäumens bei zufällig ins Fett gelangendem Wasser und die reichliche Acroleinbildung.

Herstellung von Stearinsäurekerzen (fälschlich Stearinkerzen). — Eigenschaften der Stearinsäure. Die nach irgend welcher der vorhergehenden Methoden erhaltene Stearinsäure bedarf zur Abscheidung von Unreinigkeiten (Haare der Preßsäcke, Eisenoxyd, ölsäurehaltigen Rändern) noch einer Läuterung, welche bei der Kalkverseifung (S. 1335) beschrieben ist. Solche gereinigte Stearinsäure ist rein weiß und durchscheinend. Die verschiedenen Eigenschaften der Stearinsäure und des Talgs erfordern einige Abweichungen bei der Fabrikation der Kerzen. Die Stearinsäure hat einen um 10 bis 20° C. höheren Schmelzpunkt als Talg und die Neigung, beim Erkalten eine großblättrig krystallinische Gestalt anzunehmen, in Folge dessen die Kerzen rauh

und zerbrechlich werden und beim Brennen leicht ablaufen. Zur Verhütung dieses Uebelstandes benimmt man der Stearinsäure die Krystallisationstendenz entweder durch Zusätze, früher von schädlicher arseniger Säure, dann von 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Proc. Wachs, jetzt von billigerem Paraffin (bis zu 20 Proc. und mehr), oder man läßt ohne solche Zusätze die flüssige Stearinsäure unter Umrühren bis nahe zum Erstarrungspunkte zu einer rahmartigen Flüssigkeit sich abkühlen und gießt sie dann in mit Dampf oder heißem Wasser oder im Wärmeofen vorgewärmte Formen (S. 1317), wo dann die blättrig-krystallinische Structur in eine dichte körnig-krystallinische übergeht. Kalte Formen würden sich unvollständig ausfüllen und streifige Kerzen geben. Wenngleich Gemische verschiedener Fettsäuren einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als den mittleren (II. 1032), was den Werth derselben für die Kerzenfabrikation verringert, so haben solche Gemische doch vor den reinen Fettsäuren nach *Buff* den Vorzug, daß sie härtere, glänzendere und durchscheinendere Kerzen liefern und behuf Herstellung geringerer Sorten Kerzen einen Zusatz von neutralen Fetten besser vertragen. Während reine Stearin- und Palmitinsäure mit letzteren zusammengeschmolzen sich beim Erstarren krystallinisch wieder ausscheiden, so sondern sich die gemischten Säuren weniger leicht davon ab, sondern bilden damit beim Erstarren eine homogene Masse. Die englischen *Compositkerzen* (S. 1350) sind Gemische aus Fettsäuren mit gepreßtem Cocosöl oder gebleichtem Palmöl. Wie bereits (S. 1340) bemerkt, sollen Kerzen aus destillirten Fettsäuren weißer und durchsichtiger sein, als solche aus der Kalkverseifung, letztere dagegen härter und polirfähiger. Aus welchen Gründen man für Stearinkerzen dünnere, geflochtene und gebeizte *Dochte* nimmt, ist bereits (S. 1305) erörtert.

Die Stearinkerzen werden immer gegossen, nur die sogenannten *plattirten Talgkerzen* gezogen, zu deren Herstellung man Mischungen mit stufenweise höherem Schmelzpunkt verwendet.

Belhommet (Wagner's Jahresber. 1863, S. 669) hat die Erfahrung gemacht, daß des Morgens gegossene Kerzen schwerer sind, als des Abends gegossene, letztere zum Nachtheil der Consumenten um 2 Proc. und mehr an Gewicht abnehmen können; ferner daß beim ruhigen Stehen in dem Gemenge der festen Fettsäuren eine Art Verflüssigung vor sich geht, der Grad der Schmelzbarkeit in dem Verhältnisse zunimmt, als man sich den unteren Schichten nähert, während die Dichte sich umgekehrt wie der Grad der Schmelzbarkeit verhält; die Differenz in den Schmelzpunkten der obersten und untersten Schicht in derselben Kufe nicht über 1° beträgt; für einen gegebenen Schmelzpunkt die Dichte constant ist; die Fettsäuren der oberen Schichten sich beim Erstarren mehr zusammenziehen, als diejenigen am Boden der Kufe, und das Gewicht der Kerzen zunimmt, wenn der Schmelzpunkt wieder hoch ist.

Zum *Färben der Kerzen* dienen die S. 1310 angegebenen Substanzen.

Da die im Handel vorkommenden Stearinsäuren nicht die von *Chevreul* und *Heintz* so bezeichnete Substanz, sondern Gemenge verschiedener Körper sind, deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von der Darstellungsweise der starren Fettsäure abhängig sind, so haben sie auch je nach ihrer Darstellung verschiedene specifische Gewichte und zwar niedrigere (0,892) bei der Schwefelsäureverseifung und Destillation, höhere (0,954 bis 0,962) bei der Kalkverseifung, nach *Bolley* und *Borgmann* (*Dingler*'s Journ. 179, 470) im ersteren Falle geringer wegen Bildung fester paraffinähnlicher Kohlenwasserstoffe bei der Destillation ölsäurehaltiger Fettsubstanzen. Während ein mäßiger Zusatz von Paraffin zur Stearinsäure sich schwierig nachweisen läßt, so kann man nach *Wagner* (*Fresenius*' Zeitschrift 3, 285) leicht Stearinsäure im Paraffin finden, wenn man eine siedende Lösung von Paraffin in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt. Bei Anwesenheit von Paraffin entsteht sofort Trübung.

Gießen der Stearinsäurekerzen. Die Kerzenfabrikation umfaßt das Gießen, Bleichen, Beschneiden und Poliren der Kerzen:

1) Das *Gießen* kann geschehen:

a) *Mittelst einfacher Vorrichtungen bei intermittirendem Betriebe.* Das einfachste Verfahren besteht darin, in die nach oben trichterförmig sich erweiternde Form (S. 1317) einen Docht in der Weise einzuziehen, daß man in dem oberen Theil der Form eine durchbrochene Scheibe (Fig. 1131) mit einem Loch in der Mitte legt, durch diese Oeffnung den Docht steckt und dessen Ende mit einem Knoten versieht, durch den wohl noch eine Nadel gesteckt wird; zweckmäßiger hält man den Docht ohne Knoten über der Scheibe durch eine kleine Klemme fest. Das untere Dochtende aber zieht man durch die Spitze der Form mittelst einer gekrümmten Nadel und klemmt es zum Straffhalten des Dochtes in der betreffenden Oeffnung mittelst eines Stiftes oder Holzpflöckchens fest. 20 bis 30 solcher Formen werden in einem kupfernen Behälter *a* (Fig. 1158 und 1159) in einem mit Wasser theilweise ge-

Fig. 1158.

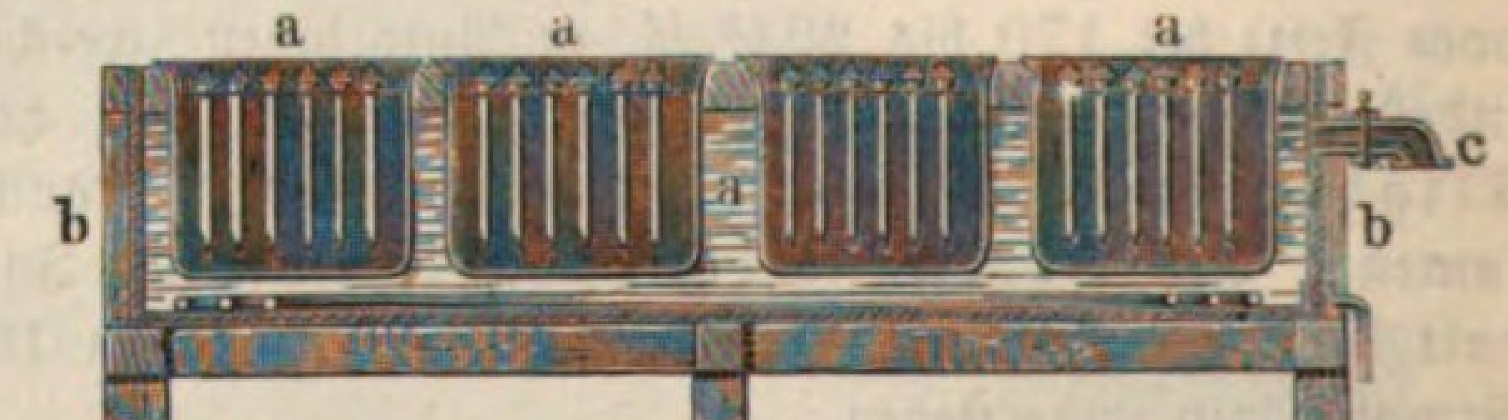
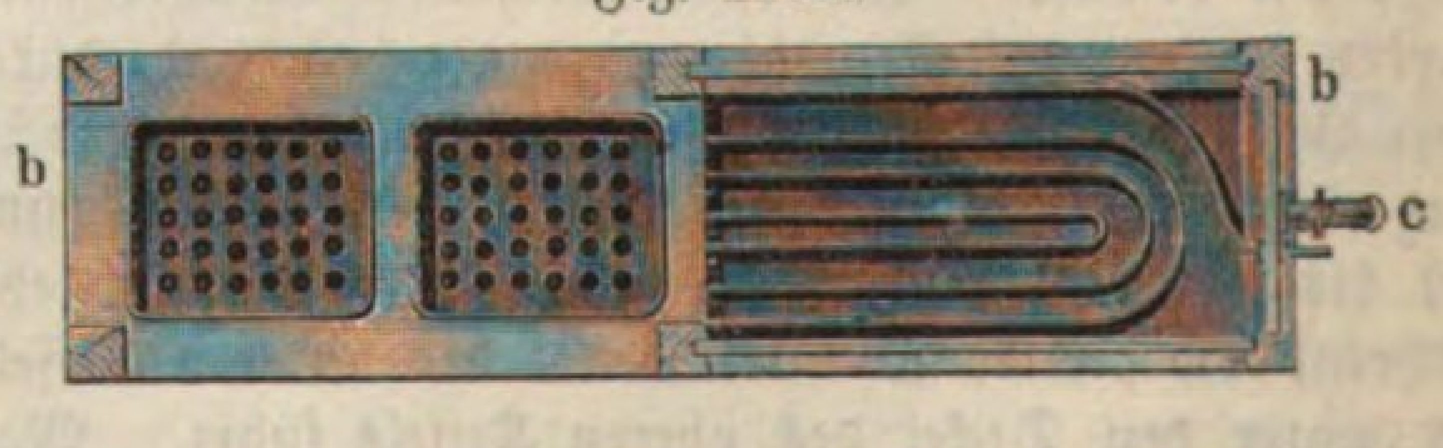


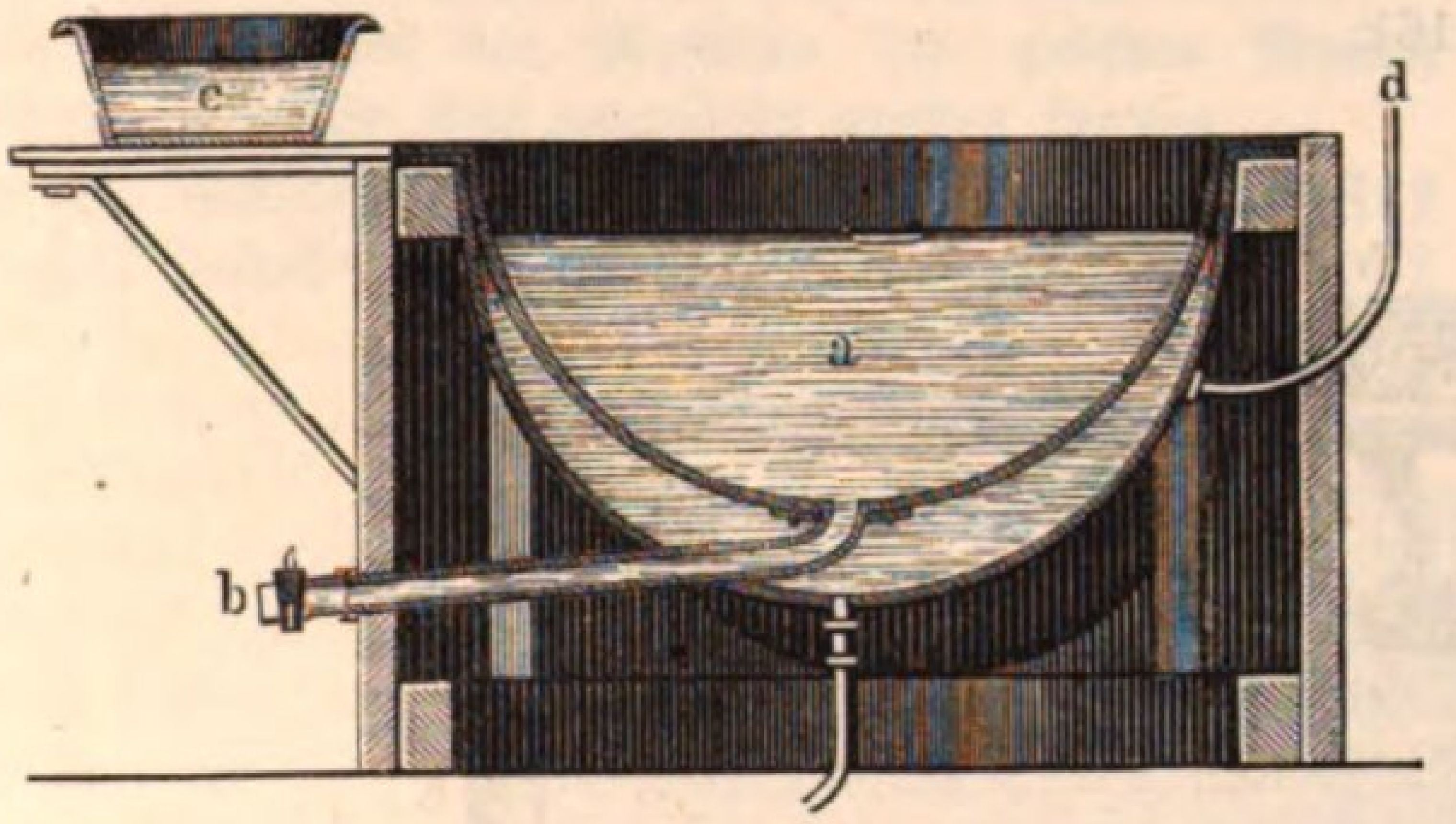
Fig. 1159.



füllten Kasten *b* eingehängt, das Wasser durch ein auf dem Boden liegendes Dampfschlangenrohr bis nahezu 100° C. erhitzt und der Kasten *a* wieder herausgenommen, sobald die Formen bis auf 45 bis 50° erwärmt sind, während der Schmelzpunkt der Stearinsäure bei 55 bis 56° liegt. Durch den Hahn *c* entweicht die Luft. In einem Gießtische werden sodann die Formen

rasch gefüllt. Die Stearinsäure wird, damit sie sich nicht überhitzt und dann eine bräunliche Farbe annimmt, in einem Kupferblechkessel *a* (Fig. 1160) mit Ablaßhahn *b* und doppelten Wänden, zwischen welche Dampf durch *d* eingeleitet

Fig. 1160.



wird, eingeschmolzen, in einen nebenstehenden Kessel *c* übergeschöpft, hier bis zur rahmartigen Consistenz umgerührt und dann in den gemeinschaftlichen Trichter über den Formen gegossen, welche man erkalten läßt. Man nimmt sodann die Pflöcke aus der Spitze fort, bricht den Angußzapfen ab und schneidet die Kerze unterhalb der Dochtscheibe ab. Die Abfälle werden mit etwas Weinsäure in Porzellangefäßen umgeschmolzen und wieder benutzt. Das Herausnehmen der Kerzen hat oft Schwierigkeiten und man befördert dasselbe wohl durch Ausdehnung der Formen mittelst Erwärmens durch Aufgießen von warmem Wasser auf die fast horizontal gelegten Formen oder durch Eintauchen derselben in warmes Wasser. Tribouillet und Masse (Polyt. Centralbl. 1857, S. 131) spritzen mittelst einer Pumpe warmes Wasser gegen die aufgehängten Formen.

Ein ähnliches Verfahren wie das oben angegebene ist nach Jacquelin (Polyt. Centralbl. 1852, S. 1071) in der Fabrik von Jaillon, Moinier u. Co. zu La Villette bei Paris mit folgenden Modificationen ausgeführt. Der auf Rollen und Schienen nach dem Gießkessel transportable Gießtisch enthält drei Gußkästen von 4,5 Centimeter Höhe, jeder mit drei Reihen in den Boden derselben eingeschrobener Formen, jede zu 13 Stück. Jeder Kasten läßt sich mit den Formen an einem Scharnier in die horizontale Richtung bringen, wenn man die Dochte in gewöhnlicher Weise einziehen will. Statt denselben in der unteren Oeffnung der Form durch einen Stift festzuklemmen, schiebt man dicht vor der Oeffnung eine Klemme von verzinntem Eisenblech darüber und hält ihn dadurch angespannt. Nach dem Füllen der auf 50° vorgewärmten Formen mit Stearinsäure, setzt man in den noch flüssigen Gießkopf einmal verticale Blechstücke ein, um denselben in mehrere Theile zu theilen, dann in jede derselben gebogene Weißblechstreifen, an denen nach dem Erstarren der Masse die am Gießkopfe sitzenden Kerzen herausgenommen werden. Dieses Verfahren gestattet zwar ein rascheres Arbeiten, giebt aber bei schweren, theureren Formen viel Abfall im verlorenen Kopf, der sorgfältig vor Verunreinigung gehütet werden muß. Beim Schadhaftwerden einer Form muß ein ganzer Gießkasten mit 38 Formen außer Thätigkeit gesetzt werden.

Bei einer von Bolley (l. c. S. 124) beschriebenen neuen Construction der Gießformen wird mittelst einer besonderen Einrichtung an deren unterem Ende der Docht abgeschnitten und zugleich in der Form festgehalten.

b) Gießen der Stearinkerzen bei continuirlichem Betriebe. Dieser und damit eine wesentliche Zeitersparung ist dadurch erreicht, daß man, wie bereits bei der Talgkerzenfabrikation (S. 1320) angegeben, das Ende des auf Spulen befindlichen Dochtes durch die Formen zieht, am oberen Theil derselben befestigt, die Formen füllt, die erkalteten Kerzen mittelst Hebevorrichtungen aushebt, damit den Docht durch die Formen zieht, die Kerzen über den Formen festklemmt und somit den Docht angespannt hält, die Formen füllt, jetzt den Docht der festgeklemmten Kerzen abschneidet u. s. f. Die auf Rädern beweglichen Gießtische bewegen sich stetig zum Gießkessel, wo ein Arbeiter fortwährend gießt, während ein anderer die Kerzen aus der Form nimmt und abschneidet und ein dritter die Gießköpfe beseitigt. Die auf diese Art erforderliche große Anzahl von Formtischen hat man durch Einführung künstlicher Abkühlung der Stearinsäure vor und nach dem Gießen durch Ventilation zu vermindern gesucht und die Schnelligkeit des Gusses befördert. Das Anwärmen der Formen geschieht durch Wasser- und Dampfheizung.

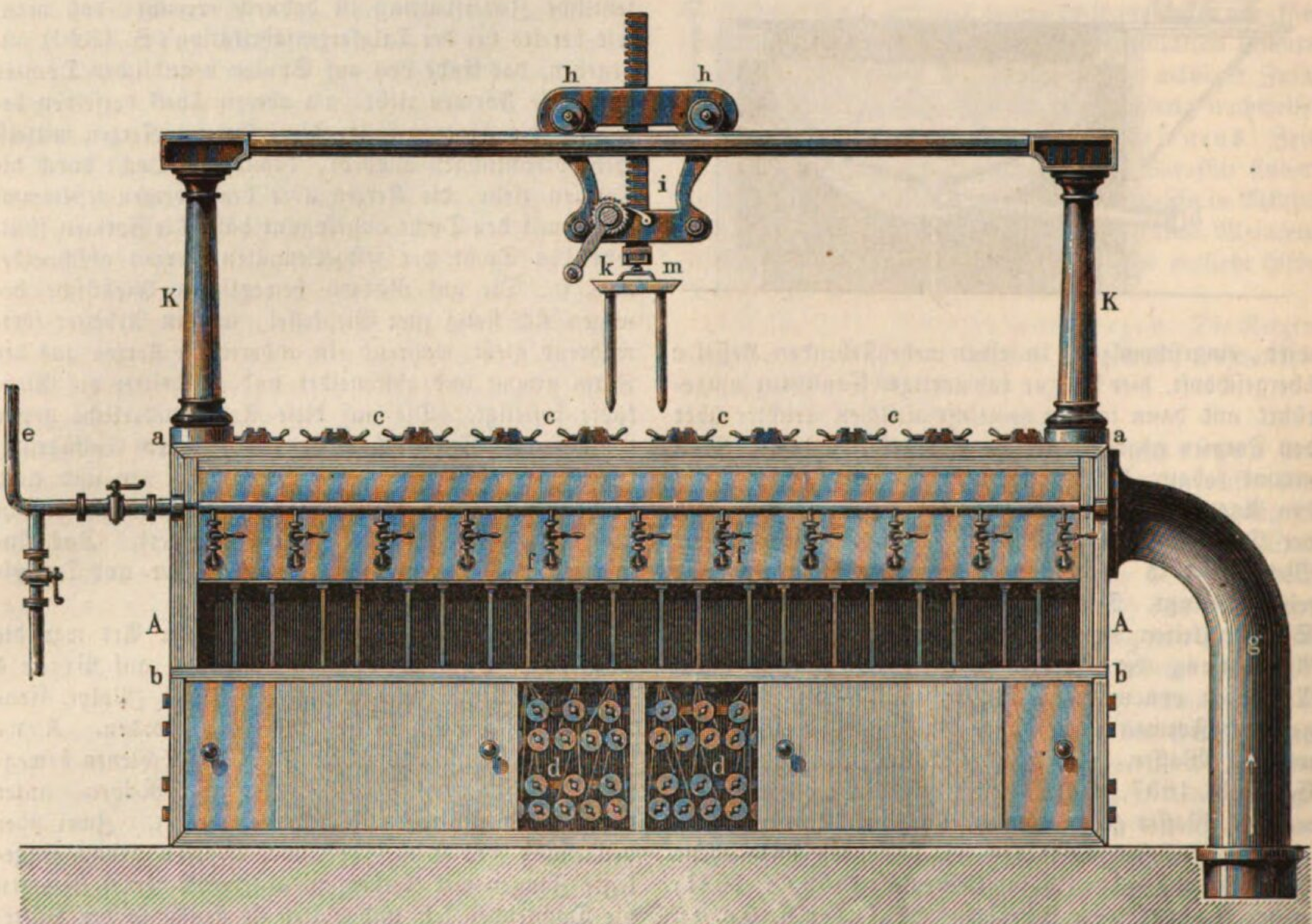
Eine der ersten Einrichtungen dieser Art war die Maschine von Morgan (S. 1320) auf Price's Belmont Works, welche von Kendall (Polyt. Centralbl. 1853, S. 1194) verbessert worden. Kendall's Maschine enthält in jedem auf Schienen beweglichen Gießtische 16 Formen in zwei Reihen, unter deren jeder sich eine Dochtspule befindet. Zwei über den Rand des Gießtisches nach Marken genau eingelegte Zangen mit Kerben im unteren Schenkel klemmen die Dochtenden fest und halten sie genau in der Mitte. Nach geschehenem Gusse und erkalteten Formen werden die Kerzen aus letzteren an den Zangen mittelst besonderer Vorrichtung ausgehoben, die nachgezogenen Dochte abermals über den Formen durch Zangen gefaßt und über denselben die Dochte der ausgehobenen Kerzen abgeschnitten u. s. f. Die mit Dochten versehenen Formen werden in dem auf einem Wagen befindlichen Gießtisch zunächst nach dem Wärmofen, dann zum Gußkessel gefahren, nach dem Gießen behuf Erkaltens auf ein unbesetztes Gleis geschoben und dann nach dem Orte geführt, wo das Ausziehen der Kerzen und das Einziehen neuer Dochte erfolgt.

Alle diese älteren Einrichtungen sind jedoch durch die vollkommneren Maschinen von Cahouet und Morane in Paris und die Universallichtgießmaschine von Francis Haase verdrängt.

Die Maschine von Cahouet und Morane (Bolley l. c. S. 127) besteht aus einem Gießtisch *A* (Fig. 1161) für 200 und mehr Kerzenformen, deren 20 immer einen gemeinschaftlichen Einguß auf der Tischplatte *a a* haben. Die Formen *c* befinden sich in der oberen Abtheilung, sitzen auf der Tischplatte *a a* und sind in die Bodenplatte *b b* eingelassen. Die unterste Abtheilung enthält so viel Dochtspulen *d*, als

Formen vorhanden sind, und die mittlere Abtheilung Röhren, durch welche die Dochte von den Spulen den Formen zugeführt werden. Behuf Fassung der Dochte oberhalb der Formen wendet man ein im Wesentlichen aus zwei flach und über einander liegenden Weißblechschienen bestehendes Instrument an, jede mit 10 Einschnitten für 10 Dochte. Es läßt sich nun mittelst Schlosses und Hebels die obere Schiene so über der unteren bewegen, daß der Docht entweder ganz frei in den Einschnitten sich befindet oder festgeklemmt ist. Soll gegossen wer-

Fig. 1161.



den, so klemmt man die Dochte mittelst des bezeichneten Werkzeuges über den Formen fest, läßt zum gleichmäßigen Anwärmen der letzteren Wasserdampf aus *e* durch die Hähne *f* in den Formenkasten ein, sperrt nach erlangter Temperatur den Dampf ab, füllt die Formen mit Stearinsäure, bläst zur raschen Abkühlung derselben durch *g* mittelst eines Ventilators kalte Luft in den Formenkasten und zieht dann die Kerzen aus den Formen, indem man die auf dem Eisengerüst *K* auf Schienen bewegliche Hebevorrichtung *h* an den betreffenden Punkt über den Formen schiebt, die dochthaltenden Weißblechschienen mit der Zahnstange *i* in Verbindung bringt und erstere nebst den anhängenden Kerzen mittelst der Kurbel *k* in die Höhe über die Formen zieht. Hier wird der in die Formen nachgezogene Docht von Neuem mit Schienen gefaßt, der Docht der erstarrten ausgehobenen Kerzen über den Schienen abgeschnitten, der verlorene Kopf entfernt u. s. f. Damit das ganze Gewicht beim Aufziehen der Kerzen nicht an den Dochten hängt, legt man in den gemeinschaftlichen Einguß eiserne Bügel *m* ein, welche nach dem Erkalten der Stearinsäure ebenfalls mit der Winde *i* in Verbindung gesetzt werden.

Die Kühlung der Formen nach dem Guß mittelst Ventilatorluft gestattet bequemere Handhabung und größere Einfachheit des Apparats, als ein in England wohl übliches Kühlen mit Wasser, wobei jede Form mit einem Mantel umgeben ist, in welchem Kühlwasser circulirt.

Von den vorherbeschriebenen Maschinen zeichnet sich die von Francis Saase verbesserte amerikanische Universallichtgießmaschine (Sächs. Industriezt. 1861, Nr. 9, S. 100) durch Einfachheit, mindere Kostspieligkeit und größere Leistungsfähigkeit aus*). Die-

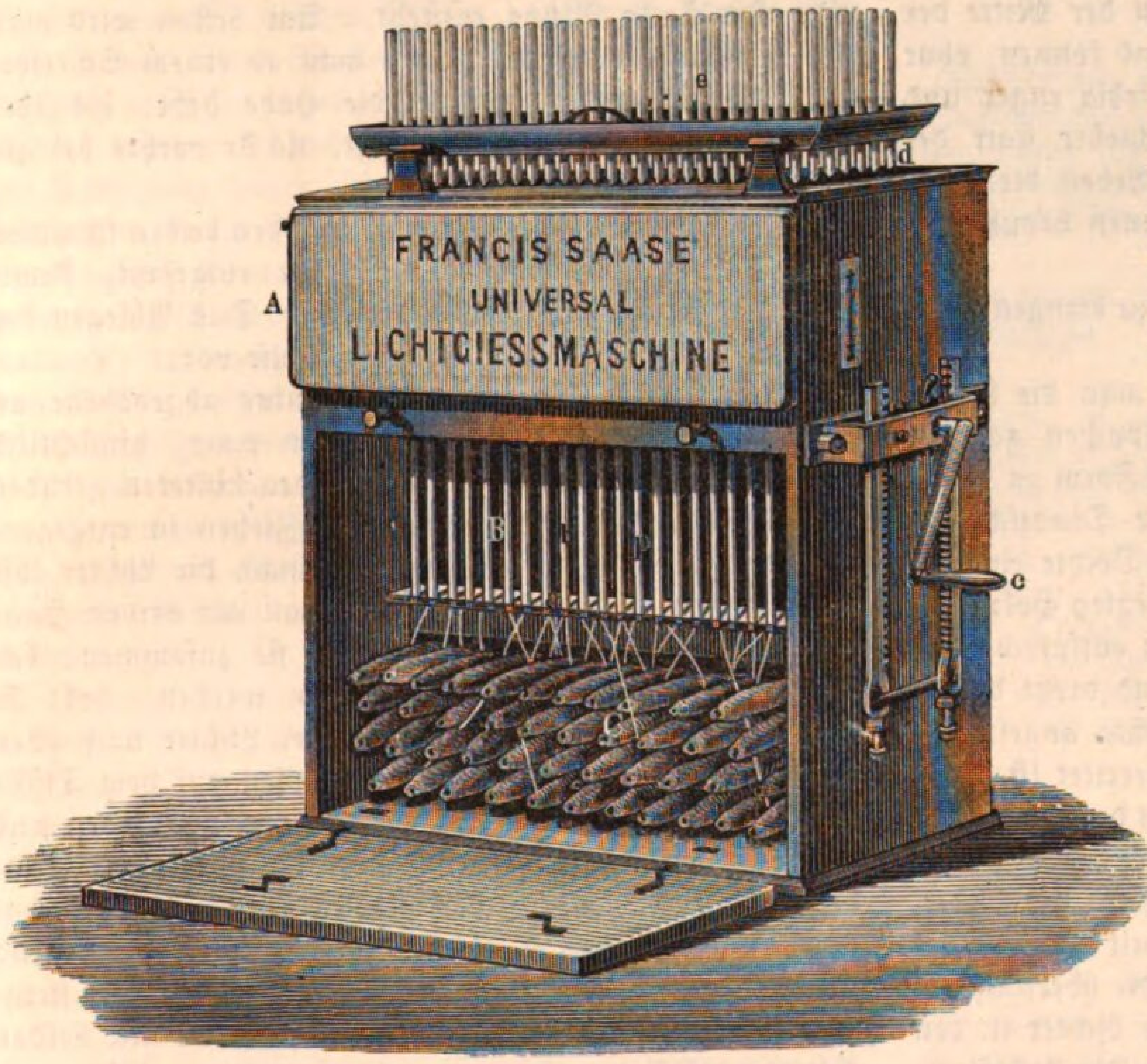
*) Die Maschinenfabrik von C. H. Jahn (Camenzer Straße Nr. 23 in Dresden) liefert diese Maschinen in solider und billiger Ausführung zu nachstehenden Preisen (A Maschinen für Talg, B für Stearin):

Nr.		Gewöhnliche Lichtlänge.	Ctnr.	A. Thlr.	B. Thlr.
1	mit 96 Formen	5 pr. Zollpfd.	30	100	120
2	„ 96 „	6 u. 7 „	28	98	118
3	„ 96 „	8 „	26	96	116
4	„ 96 „	10 „	24	94	114
5	„ 96 „	12 „	22	92	112
6	„ 96 „	14 „	22	90	110
7	„ 96 „	16 „	20	88	108

selbe erfordert den achten Theil der Formen und der Arbeitskraft und den vierten Theil des Raumes, wie beim gewöhnlichen Gießen; letzteres kann zu jeder Jahreszeit geschehen, es bedarf weit geringeren Betriebsmaterials als bei anderen Methoden und keiner Anhäufung von Vorräthen, weil durch die außerordentliche Leistungsfähigkeit der Maschine die größten Massen Kerzen in kurzer Zeit hergestellt werden können.

Die Maschine (Fig. 1162) besteht aus einem 3 Fuß 2 Zoll sächsisch langen, 3 Fuß 4 Zoll hohen und 2

Fig. 1162.



Fuß breiten Gestelle in 3 Abtheilungen *A*, *B* und *C*. Die Abtheilung *C* enthält Rollen oder Spulen mit darauf gewundenen Dochten, welche durch Löcher in einem Brett *a* in die Abtheilung *B* geführt werden, wo sie von etwa $^1/_8$ bis $^1/_3$ Zoll langen Blechröhren *b* aufgenommen und durch die in der Abtheilung *A* enthaltenen Lichtformen bis zur üblichen Höhe geführt werden. Die Formen stehen in einem mit Zink ausgeschlagenen wasserdichten Holzbehälter in der Abtheilung *A* und können darin beim Gießen mit Stearin durch warme Luft, Dampf oder heißes Wasser erwärmt, beim Gießen mit Talg im Sommer durch kaltes Wasser abgekühlt werden. Die Abdichtung der Formen in dem Wasserkasten ist sicherer und einfacher als mit Metallmuttern, das Ein- und Ausschrauben derselben ist schnell und bequem auszuführen und das Eindringen des Wassers in den Dochtraum nicht möglich. Die Wasserkästen enthalten nur zwei Löthstellen und der Verbrauch an Wasser ist, was zu Zeit- und Arbeitsersparung führt, ein möglichst geringer. Neuerdings gemachte Versuche, die hölzernen Wasserkästen durch eiserne zu ersetzen, haben sich nicht bewährt, sondern ergeben, daß die Dochte, welche tage- und wochenlang sich auf den Spulen befinden, feucht werden, was der größte Uebelstand bei der Kerzenfabrikation ist. Es rosten und beschlagen nämlich solche Kästen äußerlich bei der Anfertigung von Stearinkerzen, indem dabei die Kästen abwechselnd mit heißem und schnell wieder mit kaltem Wasser gefüllt werden müssen. Auch bei der Talgkerzenfabrikation haben sich diese Uebelstände gezeigt, obwohl die Kästen dabei nur mit kaltem Wasser angefüllt werden. Durch die Einwirkung des in die Formen Eingegossenen finden doch Temperaturschwankungen im Wasserkasten Statt. Die Formen sind in Pfannen zur Aufnahme des Fettes eingesetzt, welche letztere die Masse nicht färben, sich nicht oxydiren und so construirt sind, daß kein Fett in den Wasserkasten gelangt und die Gußmasse möglichst zusammengedrängt wird, so daß nur, was die Abkühlung des Aufgusses befördert, so viel Masse in der Decke enthalten ist, als zum Nachsaugen der Lichter erforderlich. An der Fronte sind die Pfannen zum Oeffnen, damit der Aufguß bequem und schnell abgenommen und eine leichte Reinigung von allen feinen Theilchen und Staub geschehen kann, welche sonst beim nächsten Guß in die Formen gelangen. Zur Aufnahme des abgeschnittenen Aufgusses dient ein beweglicher Behälter.

Einen wichtigen Theil der Maschine bilden die Blechröhren *b*, welche außer als Dochtführer zum Ausschieben der fertigen Lichter aus der Form dienen. Dieselben tragen oben einen kleinen, den Schluß der Form bildenden Zinnkegel, der, genau schließend, zugleich den Kopf des Lichtes formt und sich in dem unteren Ende der Form lose befindet (S. 1321). Durch eine an der Seite der Maschine angebrachte Zahnstange mit Getriebe wird mit Hülfe der Kurbel *c* der unter den Blechröhren

---

Nr.		Gewöhnliche Lichtlänge.	Ctnr.	A. Thlr.	B. Thlr.
8	mit 96 Formen	18 pr. Zollpfd.	20	86	106
9	„ 96 „	20 „	19	84	104
10	„ 96 „	24 „	18	82	102
11	„ 96 „	Wagenkerzen	18	—	116
12	„ 96 „	„	18	—	114
13	„ 136 „	Weihnachtslichte	14	—	110
14	„ 136 „	„	12	—	108
Maschinen mit zweierlei Formen mehr				5	5
1 Satz Röhrchen mit Käppchen				6	6
1 Hülfswerkzeug, 1 Kurbl., 1 Kanne				4	4½
1 Thermometer auf Holzplatte				—	1
1 Thermometer auf Metallplatte				—	2
Emballage pr. Maschine				3	3
Für das Umgießen von 100 Stück Maschinenlichtformen				2½	2½
100 Stück Käppchen				1	1

Aus derselben Fabrik sind Saase's Licht-, Stutz- oder Abschneidemaschinen, Kerzenstempelcylinder mit Dampf, Stempelapparate mit directer Flammenheizung, amerikanische Dochtschneidemaschinen, Dochtspulmaschinen, Maschinen zur Fertigung gezogener Lichter, Talgschneidemaschinen, Greifenpressen, sowie alle Werkzeuge und Geräthe zur Lichtfabrikation für Handbetrieb zu beziehen.

b befindliche Boden a mit diesem zugleich in die Höhe gehoben und so nach und nach die Kerzen e aus der Form nach oben hinausgeschoben, welche dann von mit beweglichen Scharnieren versehenen Klemmen d gehalten werden. Man kann den Kerzen jedes beliebige Gewicht geben, indem man mittelst des Getriebes dieselben $\frac{1}{8}$-zollweise bis zu $1\frac{1}{2}$ Zoll kürzer gießen kann, ohne dabei eine Einbuße an Dochten zu erleiden. Dem zu leichten Krummbiegen der Röhren b ist abgeholfen durch die Art und Weise ihrer Anfertigung, sowie durch das sichere gerade Gehen der Hebeschienen. Die Klemmen sind solid und standhaft, werden nie krumm, gewähren zuverlässig sicheren Stand der Dochte in der Mitte der Formen, springen nicht von selbst auf und können, ohne aus einander genommen zu werden, beliebig enger und weiter gestellt werden. Praktische Schieber statt der früheren Thüren gestatten während der Arbeit die leichteste Ueberwachung der Dochte und können bequem jederzeit fest verschlossen werden.

Um die Lichtgießmaschine in Betrieb zu bringen, verfährt man folgendermaßen:

Durch Drehung der Kurbel c hebt man die Röhrchen b nebst den daran befindlichen Käppchen ganz in die Höhe, bis die letzteren außerhalb der Form zu stehen kommen; dann zieht man mittelst einer Drahtschlinge von den aufgesteckten Spulen in C die Dochte ein und befestigt sie an einer über die Pfanne gelegten Holzleiste, die auf beiden Seiten an, den Formen entsprechenden Stellen mit Einschnitten versehen ist, und dreht darauf die Käppchen zurück, wodurch die Dochte angespannt werden und die Form zum Gießen vorbereitet ist.

Eine Blechkanne mit 2 Schnauzen dient dazu, den Talg zugleich in beide Tröge einzugießen, und zwar so, daß über den Lichtern eine circa $\frac{1}{4}$ Zoll hohe Schicht sich bildet, die, wenn sie einigermaßen erhärtet ist, mit der Schaufel ausgestochen wird, nachdem man vorher die überflüssigen Dochtenden abgeschnitten hat. Wenn die Lichter in den Formen genügend erkaltet sind, setzt man die Lichtklemmen d in die an den Trögen hervorstehenden Lager gehörig ein; die Spiralfedern, welche zwischen den Klemmen angebracht sind, halten dieselben von selbst aus einander, vorausgesetzt, daß die an der Außenseite befindlichen kleinen Hebel nicht angezogen sind. Nunmehr hebt man durch Drehung der Kurbel c die Lichter aus den Formen heraus, wobei sie durch die geöffneten Klemmen gleiten. Sind die Kerzen e im höchsten Stande angelangt, so preßt man sie in die Klemmen fest, indem man mit beiden Händen die Griffe derselben erfaßt und zugleich in entgegengesetzter Richtung bewegt, wodurch mittelst der Hebel die Klemmen fest geschlossen werden. Nachdem die Lichter auf diese Weise festgehalten sind, dreht man die Kurbel zurück; natürlich muß vorher der Sperrkegel, welcher das Zurückgehen verhindert, ausgelöst werden. Die Dochte werden somit aufs Neue angespannt, und während die fertigen Lichter noch in den Klemmen stecken und die Dochte oben festhalten, gießt man aufs Neue in erwähnter Weise den Talg ein.

Ist die obere Schicht erhärtet, so setzt man an einem Ende der Pfanne das an einem langen Stiele befestigte zweischneidige Messer ein und schneidet, indem man es auf der Talgdecke zwischen den Lichtern durchführt, zugleich beide Reihen Dochte ab. Jetzt erfaßt man die Klemme an den Handhaben, erhält sie geschlossen und hebt sie mit den Lichtern von der Maschine ab.

Um das Ablegen der Lichter einestheils rasch und bequem, anderentheils ohne Gefahr, dieselben zu beschädigen, auszuführen, bedient man sich dazu am besten eines besonders hierfür eingerichteten, jedoch höchst einfachen Tisches. Die Platte desselben ist etwas länger als die Klemme und wird von 2 Brettern, einem circa 9 Zoll breiten horizontalen und einem circa 13 Zoll breiten etwa 2 Zoll schräg ansteigenden gebildet, so daß eine Art flache Rinne entsteht. Am besten wird man sich die Sache vorstellen, wenn man an einem Schreibepult die Klappe so weit in die Höhe hebt, bis ihre Fläche von hinten so viel ansteigt, als sie vorher bei geschlossenem Pulte abwärts fiel.

Der Tisch ist an der hinteren und den beiden schmalen Seiten durch eine vorstehende Leiste eingefaßt, damit keine Lichter herunter fallen können. Das Ablegen der Lichter nimmt man auf folgende Weise vor:

Man bringt die von der Maschine abgehobene an den Handgriffen erfaßten Klemme in einer, hinsichtlich der Lichter horizontalen Lage auf den hinteren geraden Theil des Tisches und öffnet durch Ziehen in entgegengesetzter Richtung die Klemme, wonach die Lichter lose dazwischen liegen. Dann erfaßt man mit beiden Händen die Enden der Klemme, drückt sie zusammen, damit die Lichter oben leicht gehalten werden, hebt sie in die Höhe, so daß die Spitzen der Lichter nach oben gerichtet sind und die stumpfen Enden auf dem Tische aufstehen. Nun neigt man die Spitzen nach vorn und zieht die Klemme gegen sich über die schwächere Seite der Lichter ab. Die beiden Reihen Lichter kommen dadurch auf die schräge Fläche des Tisches zu liegen und zwar, indem sie sich gegen den horizontalen Theil stemmen in gleicher Länge, so daß man sie leicht mit beiden Händen erfassen, zusammen nehmen und vom Tische weg in einen Kasten bringen kann.

In dieser Weise fährt man abwechselnd mit Gießen und Abschneiden der Lichter fort. Will man die Arbeit einstellen, so läßt man die zuletzt gegossenen Lichter in den Formen stehen, um für das nächste Mal die Dochte ohne Mühe anspannen zu können. Nur muß man hierbei, wenigstens im Sommer, die Vorsicht gebrauchen, die Lichter durch einen Druck an der Kurbel von den Formen abzulösen; denn wenn man dies versäumt, sind sie nach längerer Zeit nicht mehr aus den Formen zu bringen, ohne daß man dieselben mit heißem Wasser erwärmt.

An der Außenseite des Kastens, unter dem Stege, welcher die Zahnstangen verbindet, ist eine Stellschraube angebracht. Je nachdem man diese höher oder niedriger stellt, wird man die Käppchen mehr oder weniger in den Formen niederbringen und man kann in einer Maschine Lichter von verschiedenen Längen gießen; dadurch wird es wie bemerkt möglich, ein bestimmtes Gewicht genau einzuhalten.

Die Lichtgießmaschinen sind sowohl für Talg- als auch für Stearinkerzenfabriken anwendbar. Bei der Talggießerei ist der Betrieb hinsichtlich der Abkühlung

einfacher; man hat nur nöthig, den an der Maschine befindlichen Hahn mit einem höher stehenden Reservoir oder mit einer Wasserleitung in Verbindung zu bringen und nach Bedürfniß kaltes Wasser einzulassen, während das warm gewordene oben durch ein Rohr abläuft. Im kalten Winter ist das Wasser ganz entbehrlich; man nimmt dann die Deckel oben vom Kasten weg, so daß die Luft die Formen ungehindert bestreichen und abkühlen kann. Zu große Kälte des Wassers oder der Luft bei dem Gießen kann auch nachtheilig werden, die Lichter bekommen leicht Sprünge. Bei der Fertigung von Stearinkerzen muß man jedesmal vor dem Gießen die Formen mit heißem Wasser anwärmen, dann aber sofort durch kaltes Wasser oder Luftventilation die Abkühlung erfolgen lassen; je rascher dies geschieht, desto schöner werden die Lichter. Bei Fabriken, welche Dampf zur Verfügung haben, ist die Erhitzung des Wassers am einfachsten durch Dampf zu bewirken.

Sind die Formen nach längerem Gebrauche schmutzig geworden, so reinigt man sie auf die einfachste Weise dadurch, daß man die Käppchen herauf dreht und in den Kasten heißes Wasser gießt; die angesetzten Fetttheile schwitzen dadurch aus und der Spiegel wird so blank wie früher.

Zuweilen kommt es in Folge des Transportes der Maschinen vor, daß einige von den Schraubenmuttern, welche die Formen im Wasserkasten mittelst untergelegter Gummischeiben fest dichten, locker geworden sind und Wassertropfen durchlassen; diesem Uebel ist sofort durch Anziehen der Mutter mittelst des beigegebenen Schlüssels abzuhelfen, was allerdings wegen der geringen Festigkeit des Formmetalls mit der nöthigen Vorsicht geschehen muß. In der außenliegenden Reihe der Formen macht das Anziehen gar keine Umstände; ist dagegen eine Mutter der hinteren Reihe zu befestigen, so muß man, um dazu gelangen zu können, einige Röhrchen der vorderen Reihe herausnehmen. Man löst zu diesem Zwecke die Drahtschlinge, welche je zwei Röhrchen verbindet, und schiebt das eine durch die Form hinaus. Die Kurbel der Maschine dient zugleich als Schlüssel für die Stellschrauben zur Regulirung der Kerzenlängen.

Um schöne fehlerfreie Lichter zu erhalten, ist es nothwendig, besondere Aufmerksamkeit auf das Gießen selbst zu verwenden, zunächst darauf zu achten, daß der verwendete Talg beim Schmelzen nicht überhitzt wird, weil sonst, namentlich im Sommer, bei langsamer Abkühlung das Olein und Stearin sich scheiden, der Talg grützig wird und beim Gießen oft Lichter giebt, die sich schälen oder Sprünge bekommen. Das Gießen darf nicht eher erfolgen, bis der Talg so weit abgekühlt ist, daß an der Oberfläche sich ein Häutchen anzusetzen beginnt.

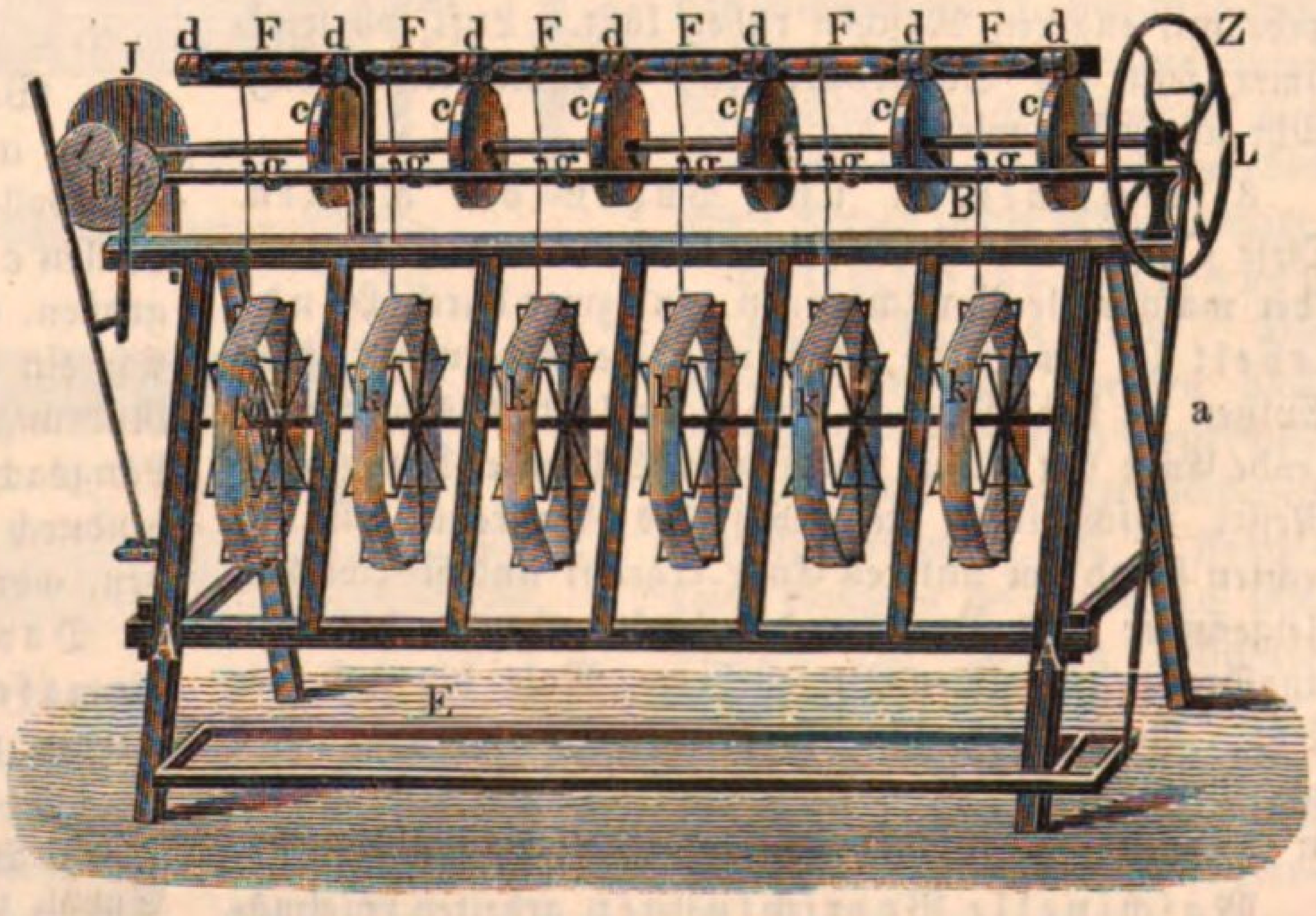
Das Wasser zur Abkühlung der gegossenen Kerzen ist am besten von 8 bis 10° R. anzuwenden; man gießt, während der Kasten mit Wasser angefüllt ist, und läßt dann eine Zeit lang nach Bedürfniß mehr oder weniger frisches Wasser durch den Hahn zuströmen. Die Lichter dürfen nicht mit Gewalt aus den Formen gehoben werden, sondern man muß damit warten, bis sie sich lüften lassen. Kommt es vor, daß Lichter zu locker oder zu fest in den Klemmen stecken, so ist durch Anziehen oder Nachlassen der Klemmenschrauben abzuhelfen.

Ueber die Leistungsfähigkeit 2c. der Saase'schen Maschine im Vergleich zu der S. 1362 beschriebenen von Cahouet und Morane giebt nachstehende Zusammenstellung Aufschluß:

System Francis Saase.	System Cahouet u. Morane.
Preis einer Maschine.	
100 bis 120 Thlr.	2000 Frcs. und darüber ohne Zoll- und Transportkosten.
Leistungsfähigkeit.	
Ein Mädchen bedient bei Stearinkerzen 4 Maschinen, gießt damit mindestens 3 Mal in 1 Stunde und liefert gegen 1200 Kerzen.	2 Personen sind zur Bedienung erforderlich, welche höchstens 600 Kerzen in 1 Stunde fertigen.
Anwendbarkeit.	
Sowohl für Talg- als Stearinkerzen.	Nur für Stearinkerzen.
Construction.	
Dieselbe ist einfach und kann leicht von jeder Person verstanden werden; jeder Guß liefert in einem Male die vollständige Anzahl Lichter und es kann genau controlirt werden, wie viel der Arbeiter nach so viel Mal Gießen Kerzen fertig haben muß.	Dieselbe ist complicirter und erfordert einen Mann zur Instanderhaltung der Maschinerie, der mit dem Maschinenfach etwas vertraut sein muß. Es kommt öfters vor, daß mehrere Kerzen in den Formen stecken bleiben und letztere dann mehrere Tage außer Thätigkeit sind, weil die Kerze erst mittelst eines Bohrers herausgearbeitet werden muß. Nachher muß erst einige Mal wieder gegossen werden, um die ausgebohrten Formen von Staub und Ansätzen zu reinigen.

Für die Universal-Lichtgießmaschine ist eine besondere Spulmaschine (Fig. 1163) eingerichtet*). Die Spulen passen genau auf die Spindeln und ein Zählapparat gestattet das Aufwickeln gleicher Dochtlängen

Fig. 1163.



*) Die Spulmaschine kostet in der Jahn'schen Fabrik 60 Thlr.; das Gestell ist von Holz, das Treib- und Zählwerk von Eisen. Die Maschine erfordert wenig Raum und wiegt 120 Pfd.

auf sämmtlichen Spulen, wodurch die Gießmaschine, wenn sie mit neuen Dochten versehen ist, ihre Thätigkeit wieder beginnen kann, bis alle Spulen zugleich ausgelaufen sind. Man erhält jedes Mal 6 Spulen voll Docht und ein Mädchen kann in etwa $1^1/_2$ Stunden 96 Spulen liefern, welche für mehrere Tage in einer Maschine ausreichen. *A* Gestell von Holz, worauf das eiserne Zähl- und Triebwerk *B*, welche die Zahnräder *c* und *d* bewegen. *E* Rahmen zum Treten behuf Bewegung des Schwungrades *L* mittelst der Stange *a*. Auch kann man statt des Schwungrades eine Riemenscheibe anbringen, welche von einer Dampfmaschine getrieben wird. *F* Spulen, genau auf das Maß der Lichtgießmaschine berechnet, wickeln sich von den verstellbaren Flügeln *k* auf. *g* Fadenführer, welche durch das Herz *H* hin und her geführt werden, je nach der Stärke der Dochte verstellbar, um die Fadenumlegung regelmäßig auf den Spulen zu bewirken. *J* Zählscheibe, welche mittelst einer Signalglocke anzeigt, wenn die Spulen hinreichend und gleiche Menge Docht enthalten.

Die zum Gießen der Talgkerzen üblichen Maschinen können auch bei passender Modification für Stearinkerzen benutzt werden, z. B. die Seeger'sche (S. 1321).

Die mit den vorhergehenden Maschinen verbundenen Hebevorrichtungen lassen sich nicht anwenden bei weicheren Kerzen, welche z. B. in England unter dem Namen Compositkerzen (S. 1350) angefertigt werden. Hier geschieht das Heraustreiben der Kerzen aus den Formen mittelst comprimirter Luft, welche man beim Oeffnen des Zuführungshahnes durch die Spitzen der Formen eintreten läßt.

2) Bleichen der Kerzen. Diese Operation wird nicht immer vorgenommen, weil sie umständlich ist, meist sortirt man die Kerzen und vorher wohl schon die dazu zu verwendende Stearinsäure nach ihrem rein weißen, gelblichen und graublauen Ton. Behuf des Bleichens setzt man die Kerzen dem Einfluß der Luft und des Lichtes je nach der Jahreszeit kürzere oder längere Zeit aus, indem man sie vertical in ein Bleidrahtgewebe stellt und ihr unteres dickeres Ende auf einem Bleidrahtgewebe mit engeren Maschen ruhen läßt. Luft soll wirksamer sein als Sonnenstrahlen, weshalb trübe Tage nicht ungünstig wirken.

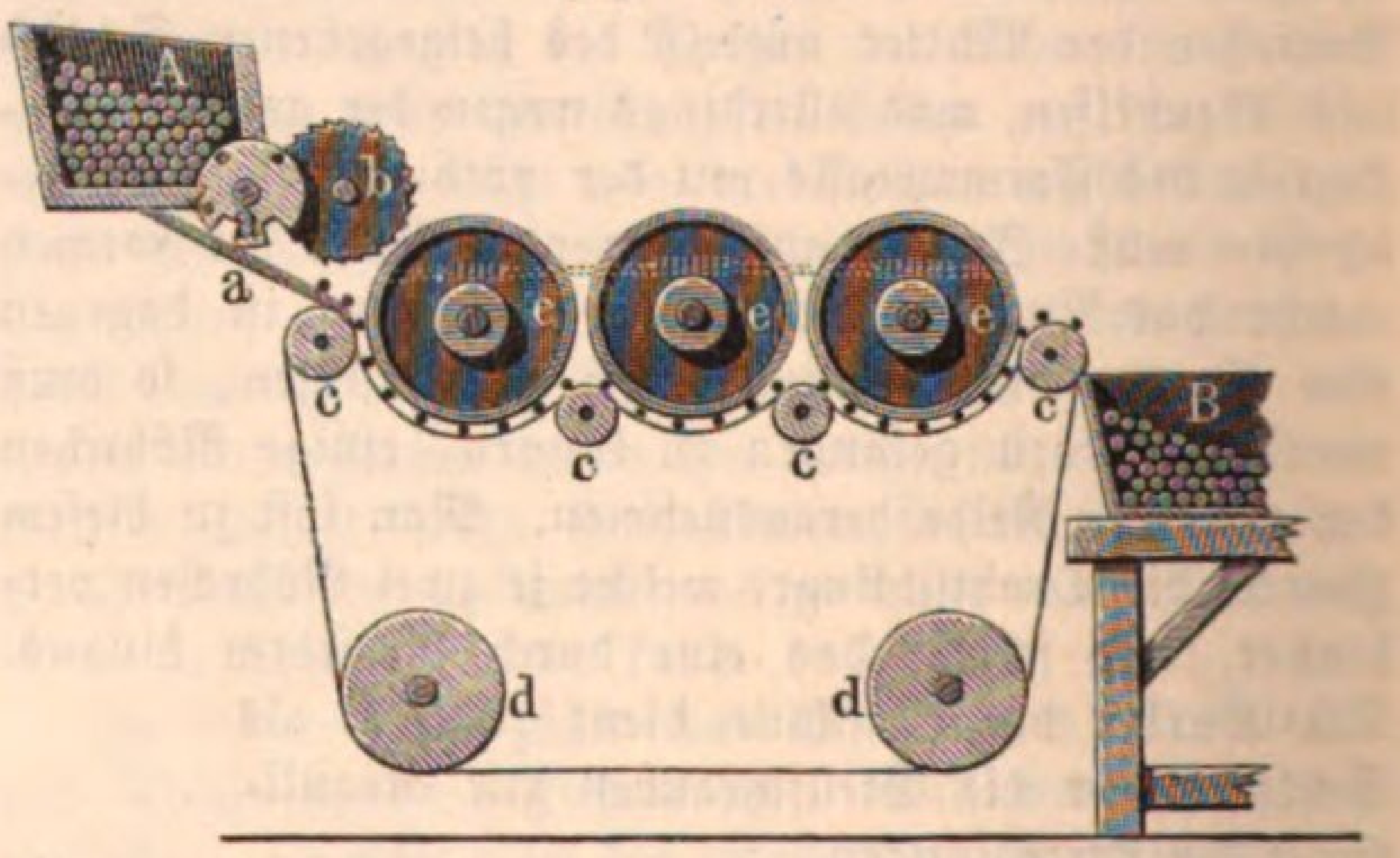
3) Beschneiden und Putzen der Kerzen. Diese Operationen geschehen entweder durch Handarbeit oder maschinelle Vorrichtungen, und zwar durch Handarbeit in der Weise, daß man die Kerzen mit ihren Spitzen an der Wand in eine Lade legt, das hervorragende Ende mit einem scharfen im Scharnier beweglichen Messer abschneidet, sie behuf des Polirens mit der rechten Hand am unteren Ende ergreift und sie zwischen Zeigefinger und Daumen der linken Hand, die man ringförmig zusammenhält, mehrere Male hin und her zieht. Auch reibt man die mittelst eines Schwammes mit Branntwein oder Ammoniak befeuchteten Kerzen in einem in der hohlen Hand gehaltenen Flanelläppchen.

Maschinelle Vorrichtungen arbeiten regelmäßiger und schneller und werden deshalb neuerdings meist nur noch angewendet. Man hat entweder getrennte Beschneid- und Polirmaschinen, z. B. nach der Beschreibung von Jacquelin*) zu Billette, oder ein und dieselbe Maschine verrichtet das Abschneiden und dann das Poliren, wie die Maschinen von Binet**) und von Davison***).

Bei der Billetter Beschneidmaschine rollen die Kerzen von einem geneigten Tische (Zubringer) mit Rückwand auf eine Trommel mit Cannelirungen, welche beim Umgehen die Kerzen einzeln vor eine Kreisscheere bringt. Damit die Kerzen beim Abschneiden nicht aus den Cannelirungen fallen, legt sich unmittelbar vor der Säge ein gespannter Riemen gegen die Trommel, welcher die Kerzen gegen letztere andrückt. Die beschnittenen Kerzen rollen dann auf einer geneigten Ebene herab zur Polirmaschine, in welcher sie auf einer mit Tuch beschlagenen Tafel mittelst gegliederter, mit Querstäben versehener Ketten unter einem Reibzeug hindurch bewegt werden, welches, ein mit mehreren Tuchlagen gepolstertes Brett, sich nach der Quere des Tisches, also über die Länge der Kerzen hin und her bewegt. Während die Kreissäge zum Beschneiden in der Minute 1000 Umläufe macht, so zeigt der Reibapparat in der Secunde 4 Bewegungen, die Kerzen legen in einer Minute einen Weg von 0,030 Meter zurück und empfangen, da sie 20 Secunden unter dem Reibzeug sind, 80 Reibungen.

Einen combinirten Abschneid- und Polirapparat zeigt Fig. 1164. *A* Kasten zu einer derartigen Aufnahme der Kerzen, daß sich ihre Spitzen an

Fig. 1164.



einer Wand befinden. Sie fallen in die Rinnen der Walze *a*, gelangen unter die Kreissäge *b*, von da auf ein Wollentuch ohne Ende, welches sich über die kleinen Rollen *c* und über die großen Tambours *d* bewegt. Die großen, mit Wollentuch überzogenen Cylinder *e* bewegen sich ein Mal um ihre Achse in einer entgegengesetzten Richtung wie die Rollen *c*, dann in der Richtung ihrer Längsachse rasch hin und her, wodurch die unter derselben hindurch gehenden Kerzen der Länge nach gerieben werden, worauf sie in den Kasten *B* gelangen.

Davison's combinirte Beschneid- und Polirmaschine hat nachstehende Einrichtung: Die Kerzen werden mit der Hand in die Furchen der cannelirten

*) Polyt. Centralbl. 1852, S. 1073; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 27; Knapp's chem. Technol. 1865, Bd. 1, S. 514.

**) Wagner's Technologie 1864, Bd. 5, S. 494.

***) Webbing im Polyt. Centralbl. 1853, S. 1318; Bolley, Beleuchtungswesen. 1862, S. 133.

Walze A (Fig. 1165 bis 1167) so eingelegt, daß die Spitzen an der verstellbaren Scheibe a anliegen, und darin der Kreissäge B einzeln zugeführt, welche die Enden abschneidet, wobei Bügel c das Herausspringen der

Fig. 1165.

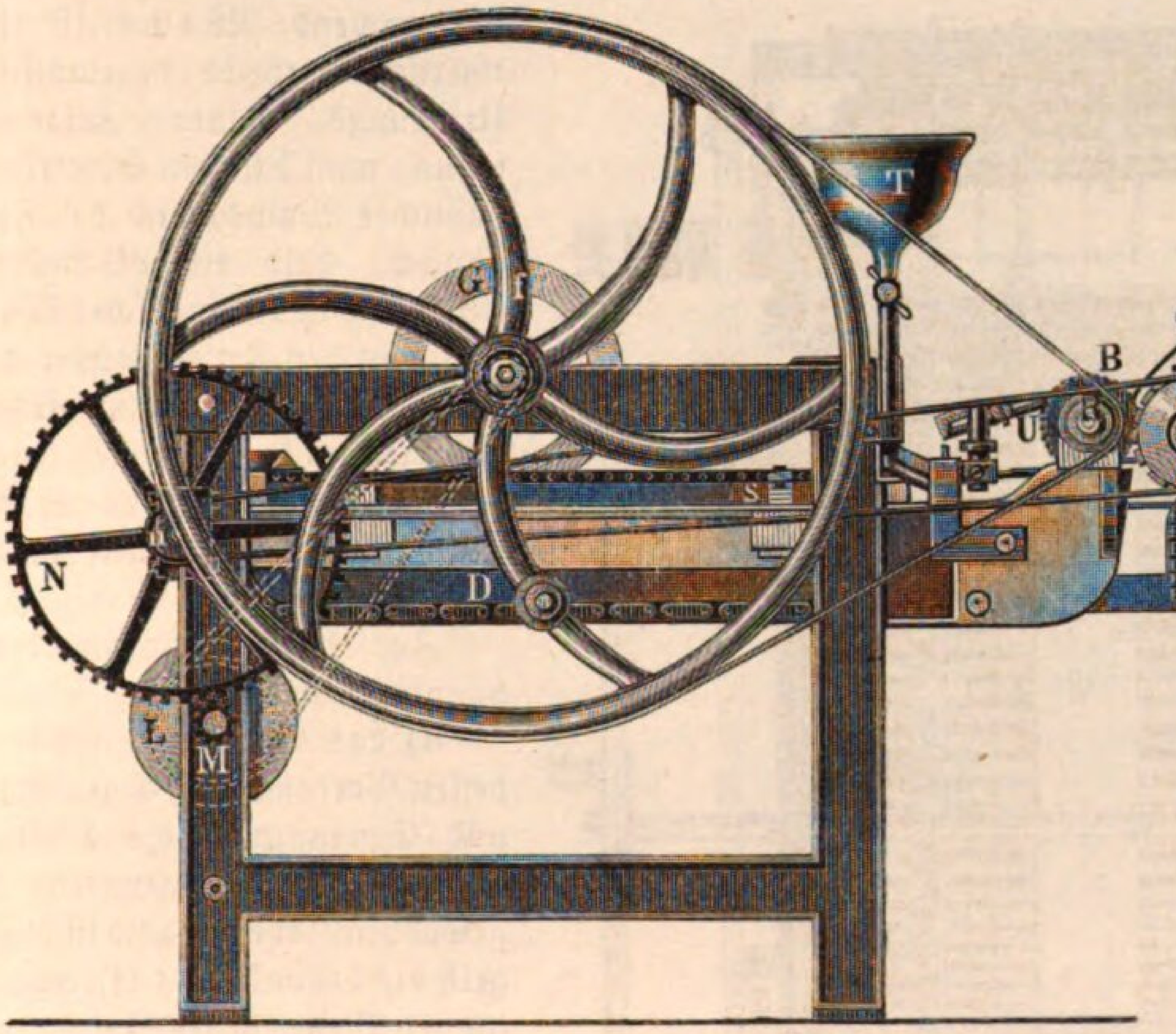
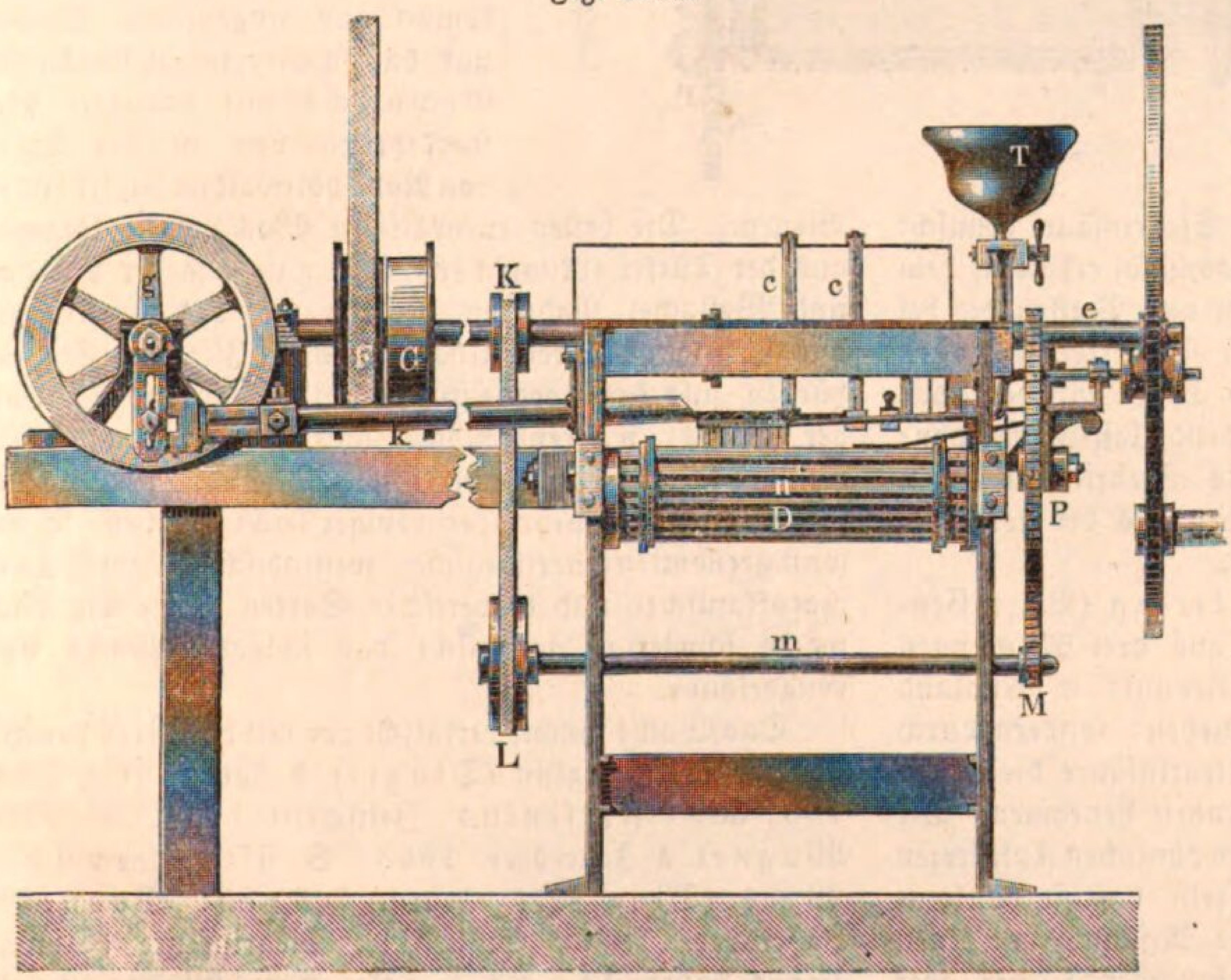


Fig. 1166.

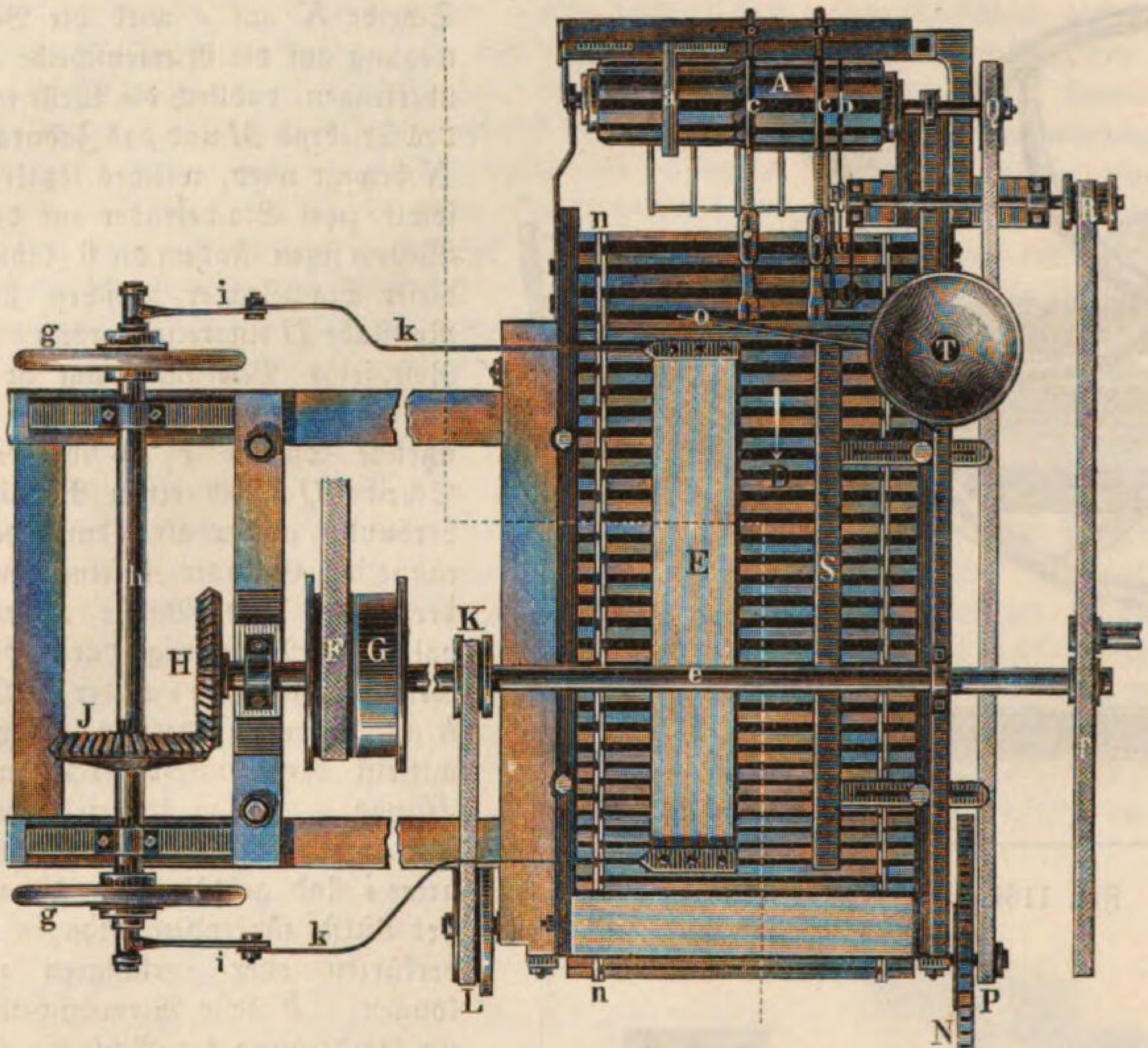


Kerzen aus den Kerben der Walze verhindern. Die beschnittenen Kerzen gelangen über einen geneigten kurzen Rost aus Stäben zwischen die Stäbe eines endlosen, durch Kettenglieder verbundenen Rostes D, welcher die Kerzen unter der Polirvorrichtung E (Wolltuchkissen oder Bürsten) hindurchführt und zuletzt beim Umwickeln um eine Walze fallen läßt. Die Politur wird erhöht durch Aufspritzen von Wasser aus dem Trichter T durch dessen mit feinen Löchern versehene Röhre o. Die Kreissäge B wird mittelst der Klemme U gereinigt. Die Bewegung der einzelnen Maschinentheile geht von der Welle e aus, über deren Schwungrad f und die kleine Riemenscheibe R eine Schnur geht, welche die Kreissäge B treibt. Von der Scheibe K auf e wird die Bewegung auf die Riemenscheibe L übertragen, dadurch die Welle m, das Triebrad M und das Zahnrad N bewegt wird, welches letztere, sowie zwei Stachelräder auf der Welle n sitzen. Indem die 6 Zähne dieser Stachelräder zwischen die Roststäbe D eingreifen, erhält der Rost seine Bewegung um zwei Walzen. Die auf der Achse n sitzende Scheibe P ist mit der Scheibe Q durch einen Riemen verbunden und erhält dadurch der cannelirte Cylinder A seine Umdrehung. Die Bürste E erhält ihre Bewegung durch die Krummzapfenarme i an der Welle h mit Schwungrädern g, welche mittelst der Winkelräder J und H von e aus in Umtrieb versetzt wird. Die Krummzapfenarme i sind geschlitzt, um die zu der Bürste führenden Stangen k verkürzen oder verlängern zu können. F feste Riemenscheibe zur Umdrehung der Achse e. G lose Riemenscheibe. 40 Umgänge in der Minute von e entsprechen 17 Umgängen der Welle m und 2 der Welle n, während die Bürste E bei gleicher Zähnezahl von J und H ebenso viel Hin- und Herbewegungen macht, als das Schwungrad f Umgänge hat. Da bei jeder Umdrehung eines Stachelrades sechs Kerzen aus dem Roste D fallen, so werden zwölf Kerzen in der Minute polirt.

Verschiedene Sorten von Stearinsäurekerzen. Die Stearinsäurekerzen werden nach ihrer Härte gewöhnlich sortirt und danach wohl mit verschiedenen Namen belegt, z. B. in Frankreich Bougies de l'étoile und salon (de Milly gründete 1831 die erste Stearinkerzenfabrik in der Nähe der Barriere de l'Etoile zu Paris, daher der erstere Name *Sternkerzen*). Ein Bruder von de Milly legte 1837 in Wien eine Stearinsäurekerzenfabrik an und werden solche Kerzen in Oesterreich wohl *Millykerzen* genannt, gegenwärtig auch wohl *Apollokerzen* nach der Wiener Apollogesellschaft, einer der größten deutschen Fabriken. Kerzen aus Palmöl sind unter dem Namen *Palm*-

wachskerzen in den Handel gekommen. Wie bereits (S. 1325) erwähnt, besitzen die käuflichen Kerzen aus den berühmtesten Fabriken niemals den Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure. Den niedrigsten haben die

Fig. 1167.



englischen Compositkerzen aus Stearinsäure gemischt mit Cocosnußstearin (aus Cocosnußöl erhalten, dem man durch Wärmen, Erkaltenlassen und Pressen die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Glyceride entzogen hat). Solche Kerzen, zwischen den Talg- und deutschen Stearinsäurekerzen in der Mitte stehend, lassen sich, ohne gerührt zu werden, bequemer als Stearinsäurekerzen gießen, erfordern aber zum Ausheben aus der Form besondere Vorrichtungen (S. 1371).

Newton's plattirte Talgkerzen (Polyt. Centralbl. 1859, S. 1390) werden aus drei Mischungen mit stufenweise steigendem Schmelzpunkt in England fabricirt und zwar nicht durch Gießen, sondern durch Ziehen. Der Talgzusatz soll der Stearinsäure die Sprödigkeit und krystallinische Beschaffenheit benehmen. Die Mischungen, in welche man die gewöhnlichen Talgkerzen eintaucht, müssen gerade so warm sein, daß sie vollkommen flüssig bleiben. Jede folgende Mischung hat einen höheren Schmelzpunkt als die vorhergehende, der aber doch nicht so hoch ist, daß beim Eintauchen von den Kerzen etwas abschmilzt. Die Mischungen enthalten:

	1.	2.	3.		1.	2.	3.
Stearinsäure....	50	70	90	Guten Talg....	44	24	5
Campher.......	3	3	3	Weißes Harz...	2	—	—
Dammarharz ...	1	1	—	Weißes Wachs..	—	2	2

Auch stellt man mit Stearinsäure plattirte Talgkerzen wohl dadurch her, daß man erstere in die Form gießt, diese entleert, sobald sich an den Wänden eine dünne Schicht angesetzt hat, und dann das Innere mit Talg oder schlechterem Stearin ausfüllt.

C. Wachskerzen.

Material. Das im Handel vorkommende Wachs ist theils thierischen, theils vegetabilischen Ursprungs, seiner Zusammensetzung nach bald ein Glycerid (japanisches Wachs) und den Fetten ähnlich, bald ein Nichtglycerid (Bienenwachs, chinesisches Wachs) und von den Fetten, außer durch seine chemische Zusammensetzung, verschieden durch seine trockene (nicht schmierige) und brüchige Beschaffenheit bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Kerzenfabrikation dienen hauptsächlich:

a) das Bienenwachs, von dessen Vorkommen, Eigenschaften und Gewinnung bereits Bd. II. S. 1060 die Rede gewesen. Das gewöhnliche rohe Wachs ist dunkelgelb bis bräunlich, dasjenige von jungen Bienen heller (Jungfernwachs). Das Windwachs kommt aus ungefüllten Waben und das schwieriger zu bleichende Pechwachs mit harzigen Bestandtheilen von in der Nähe von Nadelholzwaldungen lebenden Bienen. Die besten europäischen Wachssorten kommen aus der Türkei (Rumänien), sehr gute aus der Moldau und Wallachei, Podolien, der Ukraine, aus der Krimm, aus Galizien, Mähren, Ungarn, Polen, Illyrien, Siebenbürgen, aus den norddeutschen Haidegegenden (Hamburger Wachs), während süddeutsches, spanisches und französisches Wachs von minderem Werthe sind. Die Wachssorten lassen sich mehr oder weniger leicht bleichen, so die sonst gerühmten amerikanischen, westindischen, ägyptischen, marokkanischen und berberischen Sorten, sowie Smyrnawachs schwierig, gar nicht das schwarze Wachs von Guadeloupe.

Das Wachs kommt verfälscht vor mit billigeren Leuchtstoffen, als Paraffin (Dingler's Journ. 160, 224; 180, 389; Fresenius' Zeitschrift 1866, 5, 279; Wagner's Jahresber. 1863, S. 670), japanischem Wachs (Dingler's Journ. 163, 80; Wagner's Jahresber. 1863, S. 671), Stearinsäure (Dingler's Journ. 147, 227), Talg, Harz, Gips etc., welche Verunreinigungen nach Bd. II., S. 1063 aufgefunden werden können*). Im Gemisch mit Paraffin wird das Wachs häufig verarbeitet.

Da das specifische Gewicht des Wachses 0,965 bis 0,969, dasjenige des Paraffins 0,869 bis 0,877 beträgt,

---

*) Prüfung des Wachses in Bolley's chem.-techn. Untersuchungen. 1865, S. 356.

so lassen sich nach Wagner (Fresenius' Zeitschr. 5, 279) aus der Dichte Schlüsse auf die Verunreinigungen damit machen.

b) Japanisches Wachs (II. 1059), ein Glycerid und vegetabilischen Ursprungs.

c) Chinesisches, vegetabilisches oder Pe-la-Wachs (II. 1064), krystallinisch, glänzend weiß, spröde, von faserigem Gefüge, schmilzt bei 81 bis 82°, erstarrt bei 80, 5° und ist in Weingeist löslich. Schwer verseifbar.

d) Brasilianische Wachssorten, und zwar Carnaubawachs, von gelbgrünlicher Farbe als Ueberzug auf den Blättern einer Palme (Corypha cerifera) vorkommend, bei 83,5°, nach Anderen bei 97° schmelzbar, wegen seines hohen Schmelzpunktes zur Versetzung leichter schmelzbaren Kerzenmaterials zu verwenden, nach Leroux und Martins (Polyt. Centralbl. 1857, S. 1099) z. B. als ein Gemisch von 30 Carnaubawachs und 70 Cocosnußöl; Ocubawachs, aus der rothen Nuß eines Strauches in der Provinz Para am Amazonenstrom, auskochbar, grün, bei 36 bis 48° schmelzbar und in Amerika als Kerzenmaterial angewendet.

e) Myrthenwachs, durch Auskochung der Früchte von Myrica cerifera in mehreren Staaten des südlichen Theils der Vereinigten Staaten gewonnen, sowie am Cap der guten Hoffnung, zwischen Tafel- und Felsenbay, durch Auskochen der Beeren von Myrica cordifolia, wovon 5 Hectoliter 12 bis 14 Kil. geben sollen, schmelzbar bei 47 bis 49° C.

f) Andaquieswachs, dem Bienenwachs sehr ähnlich, das Product eines im Flußgebiete des Orinoco-, Amazonen- und Magdalenenstroms wohnenden Insectes (Avega), bei 77° schmelzbar mit 0,917 spec. Gew., ein gutes Kerzenmaterial.

g) Palmenwachs, durch Abschaben und Auskochen der Rinde einer auf den höchsten Punkten der Cordilleren vorkommenden Palme (Ceroxylon andicola), bei 83 bis 86° schmelzbar.

Herstellung der Wachskerzen. Diese kann geschehen durch Gießen, Anschütten oder Angießen, Umwickeln des Dochtes mit Wachsband und Ziehen. Die Wachskerzen sind jetzt vielfach durch die schöneren Paraffin-, Stearin- und Wallrathkerzen verdrängt und hauptsächlich nur noch zu Kirchenkerzen (diese müssen sein aus Cera ex apibus parata) und Wachsstöcken verwendet.

Die angewendeten Dochte sind gedreht oder geflochten (S. 1305) und sehr dünn, damit nicht zu viel Fett auf einmal aufgesogen wird, weil sonst bei dem großen Kohlenstoffgehalt des Wachses (S. 1311) leicht ein Schwalgen eintreten könnte. Man zieht den gewöhnlichen Baumwollendochten solche aus ungebleichter türkischer Baumwolle vor, weil sie dem während der Verbrennung sehr erhitzten Wachse besser widersteht. Smith empfiehlt die Dochte mit einer Auflösung von 2 Unzen Borax, 1 Unze Chlorammonium, 1 Unze salpetersaurem Kali und 1 Unze Chlorcalcium in 3 Quart Wasser zu tränken.

Gießen der Wachskerzen. Wachs ist zum Gießen der Kerzen weniger geeignet, als Stearinsäure und Talg, weil dasselbe wegen seiner Klebrigkeit leicht an den Formen anhaftet und sich beim Erkalten stärker zusammenzieht. Diese Uebelstände hat man durch gläserne, mit Kautschuk überzogene Formen zu beseitigen gesucht, welche nach dem Erstarren des hineingegossenen Wachses schnell in heißes Wasser getaucht werden, um das Glas etwas auszudehnen und so die Kerzen leichter herausziehen zu können. Die in die Formen eingespannten Dochte müssen zuvor mit Wachs getränkt (angegossen) sein, um die Entstehung von Höhlungen um den Docht herum zu vermeiden. Dieses Verfahren wird weit seltener angewendet als das nachstehende.

Angießen oder Anschütten der Wachskerzen. Man hängt die wohl getrockneten Dochte, welche an dem einen, demnächst aus der Wachsmasse hervorragenden Ende in ein Röhrchen von Weißblech gesteckt sind, an Haken eines eisernen oder hölzernen Ringes (Kranz), welcher frei schwebt und sich horizontal drehen läßt, über der runden flachen Gießpfanne auf, ergreift mit der linken Hand den Docht unten, dreht ihn um seine Achse und gießt mit der rechten Hand aus einem Löffel das flüssige Wachs, von etwa 1½ Zoll unter der Schlinge an, an den Docht und läßt langsam daran herablaufen. Sind auf diese Weise sämmtliche Dochte mit Wachs getränkt, so hängt man sie in umgekehrter Lage an den Kranz, begießt sie unter diesem von Neuem, um ihnen möglichst gleichmäßige Dicke zu geben, und fährt so fort, bis die Kerzen am unteren Ende die hinreichende Dicke haben. Hierauf werden sie, damit sie warm bleiben, in wollene Decken gehüllt und auf einem etwas befeuchteten Rolltisch von Marmor oder glattgehobeltem harten Holz mittelst eines Rollbrettes mit Handhabe von etwa 1 Fuß Länge und 6 bis 8 Zoll Breite cylindrisch und glatt gerollt. Hierauf folgt das Fertiggießen, indem man die Kerzen nach abgenommenen Blechhülsen mit dem hervorragenden Dochtende nach oben aufhängt und dann fertigrollt, worauf man sie nach dem Maße beschneidet, nach dem Dochtende zu conisch zuspitzt und zum Erkalten in ein Gefäß mit Wasser legt.

Eine größere Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter, allerdings bei großer Zeitersparung, erfordert das Verfahren, nach welchem die mit der Schlinge nach oben gehängten Dochte in einer Operation fertig angegossen werden. Die Temperatur des geschmolzenen Wachses ist eine passende, wenn noch einige ungeschmolzene Wachsscheiben darin bleiben, nur beim ersten Angießen nimmt man es heißer.

Da selbst ganz weißes Wachs durch Umschmelzen gelb wird, so bleicht man die fertigen Kerzen wohl, indem man sie in einen mit durchlöchertem Boden versehenen Kasten nach dem Bleichplan schafft und hier unter öfterem Benetzen dem Einflusse des Lichtes und der Luft aussetzt.

Umwickeln des Dochtes mit Wachsband. Ueber 4 Fuß lange und sehr dicke Wachskerzen (Altar- oder Kirchenkerzen), deren Anfertigung durch Begießen große Schwierigkeiten machen würde, stellt man auf die Weise her, daß man Wachs in warmem Wasser erweicht, gehörig durchknetet, daraus längliche Streifen formt, diese um den Docht wickelt und dann die Kerzen rollt; oder man erzeugt sich auf dem Rolltisch einen Wachscylinder, drückt bis zur Mitte des Cylinders ein Lineal ein, legt in die dadurch entstandene Furche den getränkten Docht, füllt dieselbe mit Wachs und rollt die

Kerze fertig. Durch Eindrücken eines spitzen Holzes bringt man beim Rollen der Kerzen am unteren Ende ein Loch hervor zur Aufnahme einer Spitze beim Aufstecken, und wird die Kerze zur Verhütung des Ausbrechens noch mit einem Blechring oder einem verzierten Band versehen.

Ziehen der Wachskerzen. Dieses Verfahren kommt bei dünnen Kerzen (Wachsstöcken, Wachsrödeln) in Anwendung. Man führt das Ende des auf eine Trommel aufgewundenen Dochtes durch die kupferne Wachspfanne, wobei derselbe unter einem Haken oder einer Rolle auf dem Boden der Pfanne durchläuft, in das am Pfannenrand aufgestellte hufeisenförmige Zieheisen mit verschieden weiten conischen Löchern, und zwar zunächst durch das engste Loch von der conischen Erweiterung her, klebt das Dochtende auf einer dahinter stehenden Trommel fest und wickelt den wachsüberzogenen Docht auf letzterer nach Maßgabe der eingetretenen Erstarrung auf. Dann bringt man das Zieheisen auf die entgegengesetzte Pfannenseite und führt den Docht durch das Wachsbad und ein weiteres Loch des Zieheisens zurück zur ersten Trommel, wickelt die Schnur darauf auf und fährt mit dem abwechselnden Hin- und Herziehen so lange fort, bis der Strang die gehörige Dicke hat, worauf derselbe zerschnitten und zu Wachsstöcken aufgerollt wird. Dem Wachse giebt man durch Zusatz von etwas Fichtenharz und Terpentin größere Geschmeidigkeit, nimmt auch wohl nach außen hin besseres Wachs als im Innern. Das Färben geschieht mit den S. 1310 angegebenen Farben, das Bemalen mittelst des Pinsels mit in Terpentinöl gelöstem gefärbten Wachs, oder nur mittelst mit Terpentinöl angeriebener Farben.

Wachsplattirte Talgkerzen erfolgen dadurch, daß gepreßte und in Kerzenlänge geschnittene Wachsröhren an dem einen Ende geschlossen und durch Einhalten in einen erwärmten Trichter über die Talgkerzen gezogen werden, eine kaum lohnende Arbeit.

Zu Nachtlichtern*) nimmt man mit einer Mischung von Wachs und Stearinsäure, früher mit Wallrath getränkte Dochte, die in Stücke zerschnitten und durch ein Scheibchen Kartenpapier gesteckt werden. Seltener wendet man sogenannte Mörserkerzen zu Nachtlichtern an, mit dünnen Flachsdochten versehene, 1 bis 2 Zoll hohe, oben $1\frac{1}{2}$ bis 2, unten $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{3}{4}$ Zoll dicke Wachskerzen, die man in ein mit Wasser versehenes Gefäß setzt.

D. Wallrathkerzen.

Wallrath. Vorkommen und Zusammensetzung. In Höhlungen oberhalb der Hirnschale und auch in noch anderen Körpertheilen des Caschelots oder Potfisches (Physeter macrocephalus) und anderer Cetaceen befindet sich ein flüssiges Fett (flüssiger Wallrath), aus welchem nach dem Absterben des Thieres eine weiße, krystallinische, talgartige Substanz (Wallrath, Sperma ceti) gerinnt und im Gemenge mit einer noch flüssigen (Wallrathöl) verharrt. Nach Abscheidung des letzteren bleibt erstere zurück und dient bei der Bd. II. S. 1064 angegebenen Zusammensetzung als ausgezeichnetes Kerzenmaterial. Ein Potfisch soll bis 100 Ctnr. Wallrathöl und 36 bis 60 Ctnr. Wallrath liefern können.

Reinigung des rohen Wallraths. Zur Abscheidung des Wallrathöls vom Wallrath wird das rohe Fett, so wie dasselbe vom Schiffe kommt, durch einen langen Cylinder von Packleinwand, am besten im Herbst und Winter, unter Anwendung von Druck filtrirt. Der Sack ist an dem einen Ende mit einer Röhre versehen, welche in den 4 bis 6 Fuß höher stehenden Vorrathskasten mündet, und unten mit einem Strick zugebunden. Der dunkelbraune feste Kuchen wird sodann in Hanfsäcken einer zweiten Preffung unter einer hydraulischen oder Schraubenpresse bei 80 bis 90 Tonnen Druck so lange ausgesetzt, bis kein Oel mehr erfolgt, der Preßkuchen geschmolzen und zum Erstarren, wie Stearinsäure, in zinnerne Gefäße abgezogen. Die erstarrten Brode zerkleinert man mittelst einer mit Messern versehenen Walze zu Pulver und setzt dieses nochmals unter der hydraulischen Presse einem Drucke von 600 Tonnen aus. Der jetzt noch zurückbleibende Rest von Oel läßt sich durch Druck nicht weiter entfernen, sondern muß durch Verseifung abgeschieden werden, zu welchem Zwecke die Wallrathstücke in einem großen eisernen Kessel geschmolzen und im Verhältniß von 40 Quart flüssigem Fett auf 6 Quart Aetznatronlauge von 15° B. mit letzterer gekocht werden. Dabei verseift sich das Oel und die Seife geht an die Oberfläche. Bei überschüssigem Alkali wird auch die feste Wallrathmasse angegriffen, was man dadurch zu vermeiden sucht, daß man die alkalische Lösung schwach nimmt oder das geschmolzene Fett so lange auf einem niedrigen und gleichmäßigen Temperaturgrade erhält, bis das Oel aufgenommen ist.

Nach vollendeter Verseifung überläßt man das Ganze der Ruhe, schäumt dann die Seife von der Oberfläche ab, erhitzt das Fett bis 120°, wäscht nach und nach mit kleinen Portionen Wasser aus und entfernt den immer wieder auf die Oberfläche steigenden Schaum, bis die Schmelze ganz klar ist. Man zieht sie in zinnerne Gefäße ab, läßt darin erkalten, zerkleint die Kuchen wieder zu Pulver und preßt dieses in Pferdehaarmatten nochmals zwischen erhitzten Eisenplatten aus. Hierauf werden die Preßkuchen bei 112° mit starker Kalilauge gekocht, die Oberfläche so lange abgeschäumt, bis sich keine Unregelmäßigkeiten mehr zeigen, bei ermäßigter Temperatur mit Wasser allmälig ausgewaschen, wobei das Wasser fremde Stoffe mit zu Boden nimmt, und dann die klare Masse zum Erkalten in Formen gegossen.

Eigenschaften des Wallraths. Das reinste Wallrath hat ein blättrig-krystallinisches Gefüge, Perlmutterglanz, alabasterartig durchscheinende Weiße bei vollständiger Trockenheit; mindere Sorten fühlen sich bei mehr talgähnlichem Ansehen fettig an. Spec. Gew. 0,940 bis 0,943, Schmelzpunkt des reinen Materials bei 44 bis 45° C., bei 360° großentheils unveränderlich destillirbar, löslich in etwa 30 Th. siedendem Alkohol, während das Wallrathöl durch kalten Weingeist ausgezogen werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erfolgt das reinste Product. Die weiße Farbe geht an der Luft leicht in Gelb über. Man verarbeitet

*) Bernheim, Ueber Fabrikation der Nachtlichter zu Fürth, in der Fürther Gewerbeztg. 1861, Nr. 20 bis 22.

dieses theure Material hauptsächlich nur in England zu Luxuskerzen; in Frankreich ist dasselbe, 1819 eingeführt, bald durch die Stearinkerzenindustrie verdrängt und in Deutschland hat die Wallrathkerzenfabrikation niemals Boden gefaßt.

Bei Anwendung zur Kerzenfabrikation benimmt man dem Wallrath sein schädliches krystallinisches Gefüge durch Zusatz von etwa 3 Proc. reinstem Wachs oder einigen Procenten Paraffin. Durch Färben mit Gummigutt erhalten die Kerzen wachsähnliches Ansehen (durchscheinende Wachskerzen).

Wallrath kommt mit Talg und Stearinsäure vermischt vor. Während ersterer den Glanz der Schnittfläche vermindert, sonst aber wegen ähnlichen Verhaltens kaum nachzuweisen ist, so findet man noch 1 Proc. Stearinsäure durch Erwärmen des Wallraths über dem Wasserbade, Uebergießen mit wäßrigem Ammoniak, Umrühren und Erkaltenlassen, wo dann die Stearinsäure unter der erkalteten Wallrathdecke eine Ammoniakseife bildet, aus der sich durch Salzsäure die Stearinsäure abscheiden läßt. Viel Stearinsäure erschwert die Reaction.

Gießen der Wallrathkerzen. Dieses geschieht ähnlich wie bei Stearinkerzen, nur gießt man etwas heißer (bei 60° C.) und sorgt dafür, daß durch Nachgießen die durch das starke Zusammenziehen des Fettes um den Docht herum gebildeten Blasenräume ausgefüllt werden. Durch Reiben mit der Hand ertheilt man den Kerzen Glanz.

E. Paraffinkerzen.

Paraffin. Vorkommen. Das Paraffin (S. 1303), bei gewöhnlicher Temperatur feste Kohlenwasserstoffe, kommt theils in der Natur fertig gebildet vor (im Ozokerit, Petroleum, in der Bogheadkohle), theils wird dasselbe künstlich aus Theer gewonnen, welcher bei der trocknen Destillation von bituminösen Schiefern, Bitumen (Asphalt, Erdpech, Erdtheer), Braunkohlen und Torf entsteht.

Paraffindarstellung aus Ozokerit*) (Berg- oder Erdwachs, Erdharz, fossiles Paraffin, Steintalg).

Vorkommen und Eigenschaften des Ozokerits. Der Ozokerit, mit Erdtheer verunreinigtes Paraffin, hat eine gelblichbraune bis hyacinthrothe Farbe, muschligen Bruch, angenehm aromatischen Geruch, ist sehr weich, geschmeidig, biegsam und zwischen den Fingern geknetet klebrig, spec. Gew. 0,94 bis 0,97, Zusammensetzung CH mit 85,7 Kohlenstoff und 14,3 Wasserstoff, schmilzt leicht zu einer klaren, ölartigen, beim Abkühlen erstarrenden Flüssigkeit, bei erhöhter Temperatur mit heller Flamme meist ohne Rückstand verbrennend, in Terpentinöl leicht, in Alkohol und Aether sehr schwer auflöslich; findet sich in großer Menge in der Moldau (Slanik), Galizien (Boryslaw), Niederösterreich (Garning), in Frankreich, England (Newcastle), besonders aber in sehr großen Mengen unter dem Namen Neftgil, Naphtagil auf der Westküste des kaspischen Meeres und auf der Insel Tschelekan im kaspischen Meere, auf der Ostseite des kaspischen Meeres im Lande der Truchmenen u. a. Erdharz auf einer Insel in der Nähe von Baku liefert nach Petersen (Erdmann's Journ. 84, 63) 81,82 Proc. Paraffin, 13,82 Proc. Gas und 4,36 Proc. kohligen Rückstand.

Paraffindarstellung. In Truchmenien wird das gegrabene Fossil durch Schmelzen über Wasser von beigemengtem Sand befreit und in Blöcken von etwa 2 Pfd. in den Handel gebracht, zum Theil aber auf der Insel Swätoi-Ostrow im kaspischen Meere auf Paraffin verarbeitet. Das Material wird in gußeisernen Blasen von 15 Ctnr. Fassungsraum mit bleiernen Schlangen und Kühlfässern einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei 68 Proc. Destillat und zwar 60 Proc. Paraffinmasse und 8 Proc. Oel erfolgen. Erstere, wachsgelb bis rothbraun, wird aus dem Erstarrungsbassin ausgestochen, bei langsam steigendem Druck unter einer hydraulischen Presse gepreßt, die Preßkuchen geschmolzen und bei einer auf 170 bis 180° steigenden Temperatur mit 5 Proc. Schwefelsäure behandelt. Nachdem die Säure durch Kalk abgestumpft, wird das Paraffin möglichst rasch destillirt, in Tafeln gegossen, diese gepreßt, die Preßkuchen mit 25 Proc. des später zu erwähnenden leichten Oels zusammengeschmolzen, in Formen gegossen, gepreßt, die Preßkuchen zur Entfernung des Geruchs eine Stunde lang mit gespanntem Dampf, nachdem dieselben in doppelwandigen, durch Dampf geheizten eisernen Kesseln eingeschmolzen und in Cylinder abgelassen, behandelt, die aus den Cylindern abgelassene wasserhelle Masse zwei Mal mit Wasser und etwas Lauge abgewaschen, zur Entfernung der geringen anhaftenden Verunreinigungen mit Stearinsäure ausgeseift und in Tafeln gegossen. Das Product ist vollständig farb- und geruchlos, hell durchscheinend, bei 63° C. schmelzbar, aber sehr spröde, welche letztere Eigenschaften besondere Vorsichtsmaßregeln beim Kerzengießen veranlassen (richtigen Wärmegrad des Paraffins beim Gießen und der Formen, richtige Dauer der Abkühlung durch Wasser).

Das Oel von der ersten Destillation wird bei 60° C. mit Dampf und 1 Proc. Schwefelsäure bis zur Entstehung eines rein weißen Schaumes behandelt, in der Destillirblase mit gelöschtem Kalk versetzt und destillirt, wobei farbloses und wenig riechendes Photogen von 0,750 bis 0,810 spec. Gew. erfolgt. Das zu Anfang übergehende leichte, fast geruchlose und bei 100° C. siedende Oel (die ersten 4 bis 5 Eimer) wird in obiger Weise zur Reinigung des Paraffins gebraucht.

Die Preßöle werden nochmals der fractionirten Destillation zur Abscheidung des Paraffins unterworfen. Zur Heizung der Destillirapparate ꝛc. dient eine von dem Ozokerit ganz verschiedene Substanz, Kirr, ein schwarzer wachsähnlicher Körper, ein in großer Menge vorkommendes Zersetzungsproduct des Petroleums.

*) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 73, 321; Wagner's Jahresber. 1862, S. 685; Wagner's Technologie 1864, Bd. 5, S. 375; Dingler's Journ. 179, 88; Polyt. Centralbl. 1867, S. 288; Müller in Wagner's Jahresber. 1866, S. 664.

Paraffindarstellung aus Petroleum*). — Geschichtliches. Obgleich bereits 1820 Buchner und von Kobell (Erdmann's Journ. 8, 305) im Steinöl (I. 695) einen Paraffingehalt nachgewiesen, so wurde doch erst seit 1856 die Darstellung des Paraffins aus dem Steinöl vorgenommen, seitdem letzteres in großen Mengen auf den Markt kam, und zwar mit verschieden großem Gehalt an Paraffin, welches bei Winterkälte oft schon aus dem rohen Erdöl auskrystallisirt. Der Gehalt betrug nach Bolley und Schwarzenbach in pennsylvanischem Oel 0,7 Proc., nach Ziurek im amerikanischen Oel höchstens 2 Proc., in dem bei gewöhnlicher Temperatur butterartigen Erdöl von Burmah und Rangoon in Indien nach Gregory, de la Rue und H. Müller bis 10 Proc. und im Petroleum von Java nach Bleekrode bis 40 Proc. Paraffin. Das Steinöl von Sehnde bei Hannover enthält nach Bussenius und Eisenstuck (Ann. d. Chem. und Pharm. 113, 151) Paraffin in ziemlicher Menge.

Rohes Petroleum. Die Darstellung des Paraffins steht in enger Verbindung mit der Reinigung des rohen Petroleums, welche die Entfernung schädlicher Stoffe und die Verminderung seiner Feuergefährlichkeit bezweckt. Dasselbe, seltener theerartig dickflüssig als ganz dünnflüssig, wasserhell, gelb oder braun, mit eigenthümlich bläulichem Schiller bei auffallendem Lichte, ist als Flüssigkeit nicht entzündlich, entläßt aber schon bei gewöhnlicher Zimmerwärme und beim gelinden Erhitzen eingeschlossene Gase und gebildete Dämpfe, welche sich entzünden. Nach den Untersuchungen von Bolley und Schwarzenbach (Dingler's Journ. 169, 123) entwickelt rohes pennsylvanisches Oel schon bei 32° Gasbläschen, bei 57° Dampfbläschen, canadisches Oel bei resp. 36 und 61° C. Das Oel enthielt 33,66 Volumproc. leicht entzündlicher und mit rußender Flamme, aber ohne Explosion brennender Gase; andere Sorten enthalten gar kein Gas.

Zur Ermittlung der Verdunstung des rohen und rectificirten pennsylvanischen Oels, letzteres vom Anfangssiedpunkt über 120°, ließ man Proben davon in einem Zimmer von 16° C. längere Zeit stehen und fand, daß verdunsteten in

	Rohes Oel.	Rectific. Oel.
1 Woche	25 Proc.	14,0 Proc.
2 Wochen	30,6 „	16,8 „
3 Wochen	33,3 „	19,3 „
4 Wochen	34,3 „	21,5 „
5 Wochen	34,7 „	23,2 „
6 Wochen	35,0 „	24,5 „
7 Wochen	— „	25,5 „

Desgleichen in einem Keller von 7° Temperatur in

1 Tage	2,5 Proc.
14 Tagen	15,0 „

*) Hirzel, Das Steinöl und seine Producte. Nach A. Norman Tate's: The Petroleum and its Products. Leipzig, Weber 1864; Haudouin et Soulié, Le pétrole, ses gisements etc. Paris 1865; E. Schmidt, Das Erdöl Galiziens. Wien 1865; Ders., Die Erdölreichthümer Galiziens. Wien 1865; v. Neuendahl, Vorkommen und Gewinnung des Petroleums in Galizien. Wien 1865; Schiefer, Ueber das naphtaführende Terrain West-Galiziens. Wien 1865; Wagner's Jahresberichte.

Die bei verschiedenen Destillationstemperaturen erfolgten Producte ergaben nachstehende Verdunstungsfähigkeit in einem Zimmer von 16°:

Destillirt	Verdunstungsverlust
vor 100°	100 Proc.
bei 100 bis 120°	44,5 „
„ 120 „ 150	31,5 „
„ 150 „ 200	8,5 „
„ 200 „ 250	0,25 „
„ 250 „ 350	0,0 „

wonach rohes Oel stärker verdunstet als destillirtes (rectificirtes). Während die Dämpfe des rohen Erdöls wie die des Aethers sich schon bei 4° C. entzünden, so die des rectificirten Oels, wie die des Weingeists von 0,832 spec. Gew., bei 39° C., welche letztere Temperatur noch 10 bis 15° unter derjenigen bleibt, bei welcher sich das flüssige rectificirte Erdöl selbst entzündet. In den Vereinigten Staaten darf kein Oel in den Handel gegeben werden, welches bei einer Temperatur unter 38° C. brennbare Dämpfe entwickelt, und eine ähnliche Vorschrift ist auch in England erlassen*). Das sicherste rohe amerikanische Erdöl ist gefährlicher, als gewöhnliches Photogen, während das rectificirte nicht feuergefährlicher als Weingeist und Terpentinöl ist und unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum zu Explosionen Veranlassung geben kann, welche durch Entzündung von mit Luft in gewissem Verhältniß gemischten Dämpfen entstehen. Feuergefährlich sind auch, sowie in Lampen explodirbar, Gemische von schweren Oelen mit leichten Kohlenwasserstoffen (Benzin, Essenz), beide in solchem Verhältniß versetzt, daß sie ein bestimmtes specifisches Gewicht zeigen. Es sind in neuerer Zeit z. B. schwere sogenannte Schmier- oder Paraffinöle von 0,830 spec. Gew., mit Petroleumessenz von 0,750 spec. Gew. gemischt und dadurch auf 0,800 spec. Gew. gebracht, in den Handel gekommen, die sich äußerlich, höchstens durch etwas stärkeren Geruch, nicht vom rectificirten Petroleum unterscheiden. Beim Brennen derselben löst sich durch Einwirkung der Wärme auf das Oel im Dochte das schwere Oel im Dampf der Essenz und verbrennt ganz gut; sobald letztere aber consumirt ist, so wird wegen unvollständiger Verbrennung des schweren Oels die Flamme schwächer, sie rußt und der Docht verkohlt. Durch Zusatz von gutem Petroleum von 0,790 bis 0,795 spec. Gew. zu den genannten Gemischen hat man zwar einen größeren Consum des schweren Oels veranlaßt, aber schließlich traten doch die angeführten Uebelstände beim Brennen ein. Ein solches verfälschtes Oel von 0,800 spec. Gew. enthielt z. B. 25 Vol. Essenz von 0,750, 20 Vol. gutes Petroleum von 0,790 und 50 Vol. schwere Oele von über 0,830 spec. Gew.

Die bloße Bestimmung des specifischen Gewichts genügt deshalb nicht zur Erkennung der Qualität solcher

*) Marx über die Entzündlichkeit des rectificirten amerikanischen Erdöls in Dingler's Journ. 166, 348; Prüfung des Erdöls in Bolley's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen. 1865, S. 389; Hager's Versuchs-Destillirapparat in Fresenius' Zeitschr. 5, 245; Kukla's Apparat, Petroleum gefahrlos abzuziehen, in Deutsch. Industriezeitg. 1866, S. 508.

Gemische, welche wegen leichter Entzündlichkeit bereits mehrfach Unglücksfälle herbeigeführt haben.

Als einfaches Mittel zur Erkennung eines solchen Gemisches mischt man in einem geeigneten Gefäße einen Raumtheil davon mit kaltem Wasser, rührt gut um, gießt eine dünne Schicht des fraglichen Oels darüber und hält einen brennenden Span darauf. Gutes Oel entzündet sich nicht, solches mit über 12 Proc. Essenz fängt Feuer.

Man hat auch Apparate (sog. Naphtameter) construirt, um für den Entzündlichkeitsgrad der Oele einen noch sichereren Maßstab zu haben. Es bedienen sich hierzu Salleron und Urbair (Dingler's Journ. 181, 397) eines Quecksilbermanometers zum Messen der Spannung der bei einer gewissen Temperatur aus dem Oel entwickelten Dämpfe. Nach einem anderen Princip untersucht man, bei welcher Temperatur die entwickelten Dämpfe explodirbar sind, und darauf basirt sind die Apparate von Parrish (Fresenius' Zeitschr. 1864, S. 228; Wagner's Jahresber. 1865, S. 749), von Tagliabue in Nordamerika und Casartelli in Liverpool (Bolley, Analyt.-chem. Untersuch. 1865, S. 391), sowie von Kuckla (Polyt. Centralbl. 1867, S. 286). Der sehr einfache Apparat des letzteren besteht aus einem Messingcylinder mit angelöthetem gegossenen Deckel und Boden. Ersterer hat zwei Oeffnungen, eine zur Aufnahme eines Thermometers, dessen Kugel in 1 Zoll Abstand vom Boden bleiben muß; die andere Oeffnung ist nach unten verjüngt, mit einem doppelten feinen Drahtgewebe versehen und darüber ein oben und unten offener Messingcylinder aufgesetzt. Nach Abnahme des letzteren gießt man durch die Oeffnung $^1/_3$ Wasser und $^2/_3$ Petroleum ein, erhitzt den Apparat nach aufgesetztem Cylinder und hält, wenn das Thermometer die höchste zulässige Temperatur erreicht hat, ein Stückchen mit Weingeist getränkten und angezündeten Schwamm an die Cylinderöffnung. Erfolgt eine Explosion, so ist das Oel nicht zulässig. Nach Kuckla gewährt erst bei 90° C. explodirendes Petroleum sowohl in Betreff der Feuergefährlichkeit als der Leuchtkraft genügende Garantie.

Es ist stets gefährlich, mit einem brennenden Lichte in Lagerräume für Petroleum zu gehen. Selbst bei Temperaturen unter 12° dringen die leichtesten Kohlenwasserstoffe (Essenzen) durch die Fässer, wenngleich man dieselben äußerlich mit Oelfarbe und innen mit alaunhaltiger Leimlösung anstreicht, oder innen mit Salzen (Potasche) tränkt. Glasflaschen und Blechgefäße gewähren wegen Verletzbarkeit keine genügende Sicherheit. Lagerräume für Essenzen darf man nur mit einer Sicherheitslampe, am besten mit der Stölzel'schen betreten.

Destillation (Rectification) des rohen Petroleums behuf Reinigung. Durch eine fractionirte Destillation (Rectification) entfernt man aus dem rohen Oel die flüchtigsten und brennbarsten Theile und vermindert somit die Feuergefährlichkeit, gleichzeitig sucht man mittelst Agentien (Alkalien und Säuren oder Alkalien und Wasserdampf) anwesende färbende, übelriechende etc. Beimengungen zu entfernen. Selten ist das Oel so klar und hell, daß es sich direct verwenden läßt (Persien, Smithferry in Pennsylvanien), meist hat dasselbe bei gelber bis brauner Farbe einen nach Tate von Schwefel-, Phosphor- und Arsenverbindungen herrührenden durchdringenden und widrigen Geruch. Mit zunehmender Färbung wächst auch das specifische Gewicht (gewöhnlich 0,8 bis 0,9); nach Bolley und Schwarzenbach ist das pennsylvanische Erdöl heller, dünnflüssiger, weniger übelriechend und von geringerem specifischen Gewicht (0,816), als das canadische (0,832). Das specifische Gewicht hat einen wesentlichen Einfluß auf den Werth des Oels und die Art des Reinigungsprocesses, indem die leichteren Sorten beim Destilliren mehr Lampenöl, die schweren bei größerer Theermenge weniger davon geben. Die in Nordamerika zur Destillation am meisten gesuchten Oele haben ein spec. Gew. von 0,82 bis 0,88 = 40 bis 46° B.

Der Destillation unterworfen, entlassen die Erdöle zunächst Gas, wenn sie solches enthalten, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, zuweilen erst bei 40°, zwischen 40 bis 60° beginnt ein Sieden der Flüssigkeit und es entstehen ölige, ätherartige, leichtflüchtige Destillationsproducte (leichte Oele). Bei fortgesetzter Destillation werden die Destillationsproducte immer dickflüssiger und specifisch schwerer, der Siedpunkt steigt immer mehr (zuletzt beim Entweichen der letzten flüchtigen Producte bis auf 400°) und die schweren Oele gehen zuletzt in ein schmalzartiges, paraffinreiches Destillat über, während in der Blase ein kohliger, als Brennmaterial zu verwendender Rückstand, bei minder weit getriebener Destillation Pech (Asphalt) zurückbleibt, wie sonstiges Pech verwendbar, z. B. zur Herstellung künstlicher Brennmaterialien, in der Marine etc.

Destillationsproducte. Die auf diese Weise in den einzelnen Zeitabschnitten erhaltenen Producte finden eine verschiedene Verwendung; wegen mehr oder weniger willkürlicher Normirung dieser Zeitabschnitte nach den Siedtemperaturen oder Dichtigkeitsgraden erhält man an verschiedenen Orten je nach dem Begehr Producte von verschiedenen Eigenschaften, hinsichtlich deren Benennung noch ein großer Wirrwarr herrscht. Man unterscheidet gewöhnlich:

1) Leichte Oele von 0,800 bis 0,830 spec. Gew., welche nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Aetznatron nochmals fractionirt destillirt werden und dann liefern:

a) Benzin (Petroleumessenz, Naphta)*),

---

*) Ueber die verschiedene Bedeutung von Naphta siehe Bd. I. S. 704. Benzin ist nicht zu verwechseln mit Benzol. Während man unter letzterem ein Gemenge von wirklichem Benzol, $C_{12}H_6$, mit Toluol, $C_{14}H_8$, und anderen homologen Körpern versteht, welches beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure die nach Bittermandelöl riechende, den Ausgangspunkt zur Bildung des Anilins ausmachende Nitroverbindung giebt, so begreift man unter Benzin das durch fractionirte Destillation von dem Benzol geschiedene Gemenge leichter Kohlenwasserstoffe, welches zur Anilinfabrikation nicht taugt. — Unter Essenz begreifen Einige die leichten Kohlenwasserstoffe des Petroleums von 0,620 bis 0,680 und der Bogheadkohle von 0,650 bis 0,710; nach Anderen betrachtet man als Essenz alle durch Destillation des Rohpetroleums erhaltenen Producte mit einem spec. Gew. unter 0,735 und als Solaröle mit über 0,820 spec. Gew. Brennöle liegen dazwischen.

nach Wiederhold (Dingler's Journ. 167, 63) von 7,00 bis 7,50 spec. Gew., wasserhell, leicht beweglich wie Aether, nicht unangenehm ätherisch riechend, bei gewöhnlicher Temperatur unter Erniedrigung derselben verdunstbar und dabei leicht entzündlich; siedet bei 60°; wird von concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzen bis zum Sieden anfangs hellgelb, dann dunkelroth und schwarzbraun gefärbt, erhöht im dampfförmigen Zustande die Leuchtkraft anderer Gase (Wasserstoff rc.), verbrennt aber selbst mit rußender Flamme, läßt sich mit Wasser und Methylalkohol nicht mischen, wohl aber mit absolutem Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff, in der Kälte langsam, in der Wärme leicht und vollständig; feste Fette, Wachs und Paraffin lösend; Kautschuk löst sich darin nach vorherigem Aufquellen, schwerer dagegen Mastix, Damar, Colophonium und Pech, nur wenig oder gar nicht Bernstein, Copal und Schellack.

Das Benzin dient als Fleckwasser, zum Auflösen von Kautschuk oder fetten Oelen behuf Wasserdichtmachens des Leders, zu Firnissen, zur Extraction von fetten Oelen aus Samen statt Schwefelkohlenstoffs, zur Carbonisirung des Leuchtgases, zur Fabrikation von Lampenschwarz, zur Conservirung anatomischer Präparate, statt Terpentinöls in der Malerei, wo es um so rascher trocknet, je mehr von den flüchtigen Theilen (von 0,650 bis 0,7 spec. Gew.) dasselbe enthält; am besten eignet sich hierzu das weniger flüchtige (0,725 bis 0,735) rc. Wiederhold erhielt durch fractionirte Destillation des Benzins:

48,6 Proc. Oele (Erdöläther) von 0,70 spec. Gew. bei Tprn. bis 100° destillirend;

45,7 Proc. Oele von 0,73 spec. Gew. bei Tprn. bis 200° destillirend;

5,7 Proc. Oele von 0,80 spec. Gew. bei Tprn. über 200° destillirend.

In Nordamerika hat man bei modificirter Bezeichnungsweise die Naphta (erstes Destillat vom rohen Petroleum) durch fractionirte Destillation wieder zerlegt in Petroleumäther (gereinigte Naphta, Ligroine), Benzin und künstliches Terpentinöl, welch ersterer zur Speisung der Ligroinelampen dient. Auch werden die flüchtigsten Producte von 0,650 spec. Gew. wegen ihrer betäubenden Wirkung wohl anstatt Chloroform benutzt. In England nennt man das Flüchtigste von 0,680 spec. Gew. Kerosolen, das weniger Flüchtige Benzin oder Petroleumäther.

b) Photogen*) (rectificirtes, raffinirtes Petroleum, käufliches Petroleum, Kerosen) von 0,79 bis 0,82 spec. Gew. (bei mittlerer Temperatur meist von 0,8 bis 0,81), am besten zu erhalten aus Oelen, deren Siedepunkt zwischen 200 und 240 bis höchstens 300° bei 0,700 bis 0,800 spec. Gew. liegt, anfangs wasserhelle, auch wohl gelbliche oder beim Aufbewahren gelblich werdende opalisirende Flüssigkeit von nicht besonders starkem Geruch, welche sich nicht entzünden darf, wenn man in der Kälte einen brennenden Span in dieselbe hält, der erlöschen muß. Dasselbe giebt dann erst bei 40 bis 50° und mehr entzündbare Dämpfe. Leichtere Entzündlichkeit, z. B. durch einen brennenden Span in niedriger Temperatur (z. B. bei 0,78 spec. Gew.) läßt auf einen Benzingehalt schließen und verursacht Feuersgefahr. Die Flüchtigkeit des Stoffes erfordert eigens construirte Lampen, welche beim Wachsen seines specifischen Gewichts ihren Dienst versagen. Der Luft ausgesetzt, soll sich das Photogen noch klären. Das Photogen mischt sich nicht mit Wasser, Alkohol und Holzgeist, wohl aber mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Terpentinöl; löst Jod, fette Oele und Fettsubstanzen in geringerem Grade als Benzin (S. 1386), von Harzen nur Elemi, venetianischen Terpentin, ferner Asphalt und Kautschuk, nicht aber Schwefel und Phosphor; zeigt Dichroismus, indem es bei einer gewissen Beleuchtung farblos oder gelblich erscheint, unter einer anderen schön blau. Photogen erstarrt, in unseren Klimaten zur Straßenbeleuchtung angewendet, nicht, bedarf, damit es beim Verbrennen nicht rußt, der Zuführung einer größeren Quantität Luft und giebt dann ein blendend weißes Licht. Wegen der großen Feuergefährlichkeit sollte man nie Sorten mit unter 0,815 spec. Gew. verwenden.

*) Wiederhold, Ueber amerikan. Naphta und raffinirtes Petroleum, in Dingler's Journ. 167, 63.

Der Rückstand von der Rectification der leichten Oele wird zu den schweren Oelen gegeben.

Nach Green (Polyt. Centralbl. 1866, S. 873) wird destillirtes Petroleum durch Auspumpen der Luft aus seinem Behälter und Umrühren völlig geruchlos, desgleichen auch die Naphta. Letztere kann mit dem schwerer entzündlich gewordenen Oel vermischt werden, da das Gemisch erst über 43° C. entzündlich ist.

Young's Paraffinöl (Dingler's Journ. 181, 456) entzündet sich erst bei 60° C. und hat einen um ¼ größeren Brennwerth, als gereinigtes Petroleum bei 0,825 spec. Gew. Vohl (Polyt. Centralbl. 1867, S. 345) fand in Photogen und Paraffinöl Schwefelsäure und Fluorverbindungen, welche beim Verbrennen störend wirken.

2) Schwere Oele von einem spec. Gew. von 0,830 bis 0,900. Dieselben werden ähnlich wie die leichten Oele einer Reinigung mittelst Schwefelsäure und Aetznatron, diese nur von größerer Concentrirtheit und in größerer Menge angewendet, unterworfen, dann einer fractionirten Destillation und dabei erhalten:

a) Photogen, die zuerst übergehende Portion von oben (S. 1387) angegebenen Eigenschaften.

b) Solaröl von 0,83 bis 0,87 spec. Gew., entsteht, wenn der Siedepunkt 300° überstiegen hat. Dasselbe ist mehr oder weniger gelblich, weniger flüchtig und deshalb minder penetrant riechend, seine Entzündungstemperatur liegt gewöhnlich erst über 100° und ist es deshalb als Leuchtmaterial ungefährlich. Dasselbe ist kohlenstoffreicher und dickflüssiger als Photogen, unveränderlich an der Luft und verdickt sich wegen eines Paraffingehalts in der Kälte, darf aber mehrere Grad unter 0° (nach Wagenmann bei — 10°) noch keine Paraffinkrystalle absetzen. Bei starken Kältegraden eignet sich dasselbe im Freien wegen der Erstarrbarkeit nicht. In einer Flasche geschüttelt, dürfen die Blasen nicht rascher aufsteigen, als bei Rüböl. Häufig gewinnt man aus dem Petroleum kein Solaröl, sondern

läßt dasselbe mit dem folgenden Product behuf Verwendung als Schmieröl zusammen.

c) **Maschinenschmieröl** von 0,900 bis 0,935 spec. Gew., wirkt wegen seines größeren Gehalts an Paraffin und Unveränderlichkeit an der Luft ausgezeichnet als Schmiere für Maschinen, darf jedoch bei etwa — 2° noch nicht erstarren. Durch nochmalige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalilauge erhält man feinere geruchlose Schmieröle, z. B. zum Schmieren der Spindeln in Baumwollenspinnereien. Man benutzt solche schweren Oele auch wohl zu Maler- und Anstrichfarben, zu Leuchtgas ꝛc., welches letztere einfach darzustellen ist, keiner Reinigung bedarf, keinen penetranten Geruch verbreitet und nach **Hirzel** die fünffache Leuchtkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases hat.

3) **Paraffinreiche Oele.** Fangen die bei der Destillation übergehenden Oele an salbenartig zu erstarren, so fängt man das nun folgende Destillat (**Paraffinmasse**) besonders auf, reinigt dasselbe mit Schwefelsäure und Aetznatronlauge und läßt bei niedriger Temperatur erstarren, wobei das Paraffin in großen perlmutterglänzenden Blättern auskrystallisirt. Dasselbe wird von dem noch anhaftenden Oel mittelst hydraulischer Pressen, Centrifugen oder Nutschmaschinen getrennt und das erfolgende Oel (**Paraffinöl**) als Solar- oder Schmieröl benutzt. Die kaltgepreßte Masse wird ähnlich wie die Stearinsäure (S. 1334) nochmals warm gepreßt, eingeschmolzen, behuf Verkohlung fremder Stoffe mit einigen Procenten concentrirter Schwefelsäure, wovon das Paraffin nicht angegriffen wird, behandelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, mit etwa 6 Proc. farblosem Photogen zusammengeschmolzen, nochmals gepreßt, in einem mit Dampf erwärmten Cylinder durch Knochenkohle filtrirt, um dasselbe farblos zu machen, dann, um allen Geruch zu entfernen, noch mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Dieses Verfahren kann jedoch verschiedene Modificationen erleiden.

Das so erhaltene **Paraffin**, im flüssigen Zustande farblos, durchsichtig, bei höherer Temperatur (zwischen 360 und 400°) unter Sieden in heißen Dämpfen nicht ganz unzersetzt überdestillirend, ist im festen Zustande geruch- und geschmacklos, rein weiß von alabasterartiger Durchscheinheit, blättrig krystallinisch besonders bei Ausscheidung aus Höhlungen, weniger nach dem Umschmelzen, hart und klingend, dabei aber wenig spröde und etwas biegsam, schlüpfrig, aber nicht fettig anzufühlen, spec. Gew. 0,87, wird beim Erwärmen erst weich und knetbar, schmilzt je nach seiner Darstellungsmethode bei 40 bis 65, durchschnittlich bei 50° und zieht sich beim Erstarren unter leichtem Rissigwerden stark zusammen. **Anderson** (Polyt. Centralbl. 1858, S. 426) fand den Schmelzpunkt von Paraffin aus Rangoon-Naphta zu 61°, aus Bogheadkohle zu 45,5 bis 52°, aus Torf zu 46,7°. Leichtlöslich in Terpentinöl, Steinöl, Photogen, Benzin, Aether, Schwefelkohlenstoff, in absolutem erhitzten Alkohol nur zu etwa 3 Proc., aus Aether, Photogen und Benzin gallertartig, aus den Lösungen der übrigen Körper krystallinisch abscheidbar*).

Alkalien und Säuren, auch Flußsäure, greifen dasselbe nicht an, nur Salpetersäure verwandelt dasselbe zum Theil in Butter-, Bernstein- und Baldriansäure, auch ist Chlorgas in der Wärme von Einwirkung. Mit Stearin, Wachs, Wallrath, Fetten und Harzen, z. B. Colophonium, läßt es sich zusammenschmelzen, scheidet sich aber aus Fetten beim Erkalten wieder aus. Zum Unterschied von den Fetten läßt sich dasselbe nicht verseifen und hat eine ganz abweichende Zusammensetzung, indem dasselbe aus einem Gemenge von iso- oder polymeren Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_n H_n$ ($C_{40} H_{42}$ bis $C_{44} H_{46}$) besteht und mit dem Methylwasserstoff homolog ist. Die Formel $C_{40} H_{42}$ entspricht der Zusammensetzung 85,10 Kohlenstoff und 14,90 Wasserstoff.

Außer zu Kerzen verwendet man das Paraffin zum Wasserdichtmachen von Geweben, zum Dichten von Wein- und Bierfässern, zum Conserviren von Frescomalereien, zum Tränken von Schwämmen und Papier, zum Conserviren der Früchte und des Holzes, als Appreturmittel für Leder, Gewebe und gedrehte Gegenstände aus vegetabilischer und thierischer Faser, und zwar entweder als solches oder in feiner Auflösung in Benzin, Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder gemischt mit Wachs und Stearin; das Paraffin dient als Ueberzug zum Schutz gegen Säuren und Alkalien, als Isolirschicht bei leicht oxydirbaren Körpern und Flüssigkeiten, zu Oelbädern ꝛc. (**Dingler's** Journ. 163, 141; 171, 59).

Wie bereits bemerkt, sind die Namen für die einzelnen Destillationsproducte und auch für ihre Eigenschaften an verschiedenen Orten abweichend. So bedient man sich in **Nordamerika** nach **Kleinschmidt****) folgender Nomenclatur:

Oele destillirt unter				
100° F.	= 38° C.	= 0,60 spec. Gew.	= 90 bis 97° B.	Rhigolene.
Oele destillirt bei				
170° „	= 77° „	= 0,63 bis 0,61 spec. Gew.	= 80 „ 90° „	Gasoline.
280° „	= 138° „	= 0,67 „ 0,63 „ „	= 70 „ 80° „	Naphta.
300° „	= 150° „	= 0,73 „ 0,67 „ „	= 60 „ 70° „	Benzin.
400° „	= 205° „	= 0,78 „ 0,72 „ „	= 50 „ 60° „	Kerosene.
500° „	= 260° „	= 0,82 „ 0,78 „ „	= 40 „ 50° „	Kerosene.
600° „	= 315° „	= 0,82 „ 0,72 „ „	= 40 „ 50° „	Kerosene, schweres.
700° „	= 371° „	= festes Paraffin und Leuchtgas.		
800° „	= 427° „	= „ „ „ „		

Producte von der Destillation über 260° C. benutzt man in Nordamerika nicht mehr für Zwecke der Beleuchtung, sondern als Schmiermittel, welche aber einen starken Geruch haben und die Maschinen leicht trocken werden lassen. Später mischte man dann die leichteren Oele

*) **Vogel**, Löslichkeitsverhältnisse des Paraffins und der Stearinsäure in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in **Dingler's** Journ. 164, 221.

) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1867, S. 62; **Bigelow über Rhigolene im Polyt. Centralbl. 1866, S. 1421.

in das Kerosene und die schwereren ins rohe Oel und verkaufte diese Producte als Leuchtmaterialien. Seitdem aber der Verkauf derselben scharf überwacht und die Vermischung mit leichteren Oelen verboten ist, so läßt man letztere häufig unbenutzt in die Luft gehen. Die zur Destillation am meisten gesuchten Oele haben ein spec. Gew. von 0,82 bis 0,88 = 40 bis 46° B.

Nach Hir scheidet man das pennsylvanische Rohöl bei der Rectification in Benzin, Leuchtöl (illuminating oil) und Schmieröl (lubricating oil).

	Anfang des Siedens.	Temperatur beim Sieden.	Spec. Gew. bei 16°.	Schmelzpunkt.	
Benzin	45° C.	72 bis 113° C.	0,702	—	Durch einen brennenden Span entzündlich.
Photogen	145	170 „ 255	0,780	—	nicht entzündlich.
Solaröl	220	258 „ 305	0,819	—	
Paraffin	—	—	—	52,5° C.	

Untersuchung verschiedener Erdöle. Das rohe Erdöl, in seinen Eigenschaften dem Theer (s. Art. Theer) sehr ähnlich, besteht im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, enthält jedoch nicht selten geringe Mengen von Sauerstoffverbindungen (z. B. Kreosot, Carbolsäure rc.), sowie sehr geringe Antheile von Schwefel-, Phosphor- und Arsenverbindungen. Die bei den verschiedenen Erdölsorten in gewissen Grenzen abweichende Zusammensetzung übt einen Einfluß auf die Eigenschaften und Gewichtsmenge der bei der fractionirten Destillation erhaltenen Producte, deren Zusammensetzung*), besonders von den bis zu 300° C. überdestillirten Producten (von den bei höherer Temperatur übergehenden ist die Kenntniß noch sehr lückenhaft) ermittelt ist von Warren de la Rue und Müller, Bohl, Murphy, Pelouze und Cahours (Polyt. Centralbl. 1863, S. 556), Tate, Schorlemmer (Polyt. Centralbl. 1863, S. 1312) u. A. Nach denselben bilden den Hauptbestandtheil die Homologen des Grubengases (C_nH_{n+2}) in einer langen Stufenfolge von den flüchtigsten (Butylwasserstoff) hinauf bis zum Paraffin beim regelmäßigen Zuwachs des Aequivalents, des Siedpunktes und der Dichtigkeit. Diese Reihenfolge ist nachstehende:

	Formel.	Spec. Gew.	Siedpunkt.
Butylwasserstoff	C_8H_{10}	0,600 bei 0° C	etwas über 0°
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{12}$	0,628 „ 17	30
Caproylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$	0,669 „ 16	68
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{16}$	0,699 „ 15	92 bis 94
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{18}$	0,726 „ 15	116 „ 118
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{20}$	0,741 „ 15	136 „ 138
Retylwasserstoff	$C_{20}H_{22}$	0,757 „ 15	160 „ 162
	$C_{22}H_{24}$	0,765 „ 16	180 „ 184
Laurylwasserstoff	$C_{24}H_{26}$	0,788 „ 20	196 „ 200
Coccinylwasserstoff	$C_{26}H_{28}$	0,792 „ 20	216 „ 218
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{30}$	0,809 „ 20	236 „ 240
Benylwasserstoff	$C_{30}H_{32}$	0,825 „ 19	255 „ 260
Palmitylwasserstoff	$C_{32}H_{34}$	—	an 280

Die quantitativen Verhältnisse dieser Glieder variiren in den verschiedenen Erdölen; so enthält z. B. rectificirtes amerikanisches Erdöl hauptsächlich Caproyl- und Amylwasserstoff.

*) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 533. 544; Knapp, Chem. Techn. 1865, Bd. 1, S. 484; C. Kopp, Neuere Literatur über Erdöle und ihre Classification im Répert. de chim. appl. 1862, p. 408.

Als Maschinenschmieröle braucht man jetzt häufig rohe Oele aus Westvirginien und Kentuky von 0,89 spec. Gew. = 28° B. und reinigt sie für feinere Maschinen nur durch Filtriren. Hitze und Säuren zerstören ihre Eigenschaften als Schmiermittel.

Nach Knapp zeigten die Producte der Artmann'schen Fabrik in Braunschweig nachstehendes Verhalten:

Bolley und Schwarzenbach (S. 1383) haben rohes pennsylvanisches von 0,816 und canadisches Erdöl von 0,846 spec. Gew. ausführlich untersucht, dasselbe einer fractionirten Destillation unterworfen, die dabei erfolgenden Producte durch eine Rectification abermals in verschiedene Producte gespalten und die gleichartigen zusammengethan. Die Resultate dieser Untersuchungen ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Pennsylvanisches Oel.

Siedpunkt.	Erste Destillation.		Zweite Destillation.		
	Gewichtsproc.	Volumproc.	Gewichtsproc.	Volumproc.	Spec. Gew.
bis 81°	7,3	9,5	2,7	3,3	0,670
81 bis 100°			4,3	5,0	0,702
100 „ 120°	6,8	7,6	5,6	6,5	0,715
120 „ 150°	5,3	5,9	6,9	7,8	0,731
150 „ 200°	11,5	12,2	8,8	9,5	0,757
200 „ 250°	13,1	13,5	15,2	15,8	0,788
250 „ 300°	—	—	29,7	30,0	0,809
300 „ 350°	45,7	45,2			
350 „ 400°			15,9	15,1	0,858
Rückstand	5,6	6,1	8,6	7,0	—
Verlust	4,7		2,3		

Canadisches Oel.

Siedpunkt.	Erste Destillation.		
	Gewichtsproc.	Volumproc.	Spec. Gew.
61 bis 120°	8,7	10,0	0,725
120 „ 200	14,8	16,7	0,739
200 „ 250	7,5	8,4	0,750
250 „ 300	9,8	10,4	0,785
300	49,2	50,0	0,818
Rückstand	7,0	4,5	—
Verlust	3,0		

Die zur Beleuchtung tauglichen, zwischen 120 bis 350° übergehenden Producte betragen nach der zweiten Destillation beim pennsylvanischen Oel 60,6, beim canadischen Oel 81,3 Gewichtsproc., was mit den übrigen Eigenschaften der Oele (S. 1383) sich nicht zusammenreimen läßt. Der Wahrheit entsprechen besser die Re-

sultate der Untersuchung des canadischen Oels von Muspratt, welcher 50 Proc. Leuchtöle aus rohem Oel erhielt, nämlich

Leichtes Oel von 0,794 spec. Gew. (Petroleumgeist)	20 Th.
Schweres gelbes Oel von 0,837 spec. Gew. (Photogen)	50 „
Dickes paraffinähnliches Oel (Schmieröl)	22 „
Theerartiges Destillat	1 „
Kohle	2 „

Weil hat aus pennsylvanischem Erdöl 73 Proc. gereinigtes Oel erhalten, welches 4,7 Proc. Naphta, 55 Proc. Solaröl, 12 Proc. Paraffinöl und 1,3 Proc. Kohlerückstand lieferte (Wagner's Jahresber. 1862, S. 667). Wallachisches Erdöl giebt nach Bucher (Dingler's Journ. 172, 392) weniger Leuchtöl als pennsylvanisches.

Ziurek erzielte aus amerikanischem Erdöl 44 bis 45 Proc. Photogen, 52 bis 53 Proc. Solaröl und 2 Proc. Paraffin.

Taten erhielt aus schwach riechendem pennsylvanischen Oel von 0,802 spec. Gew. und dunkler Farbe, sowie von stark knoblauchartig riechendem dunklen canadischen Oel von 0,835 spec. Gew.:

	Pennsylv.	Canad.
Petroleumgeist von 0,735 spec. Gew.	17,7	12,5
Lampenöl von 0,820 spec. Gew.	41,0	35,8
Maschinenschmieröl	39,4	43,7
Paraffin	2,0	3,0
Kohlerückstand	2,1	3,2
Verlust	0,8	1,8

Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten die Oele entzündliche Gase.

Persische Naphta, farblos, von 0,735 spec. Gew. und 160° Siedpunkt, gab nach Unverdorben bei fractionirter Destillation bei 95,7° Siedpunkt ein farbloses Product, bei 112,5° ein gleiches, die Hälfte des Ganzen bildend, bei 310° ein gelbliches Product und als Rückstand eine bituminöse Kohle.

Die birmanische Rangoon-Naphta, grünlich braun, etwas bituminös riechend, bei 12° von Butterconsistenz und 0,885 spec. Gew., ergab nach Bohl bei einer Destillation von 107 Pfd.:

Leichtes Oel	44,5 Pfd.
Paraffinmasse	54,5 „
Asphaltrückstand	4,9 „
Wasser und Gas	3,0 „
	106,9 Pfd.

Das mit Schwefelsäure, Aetznatron und Wasserdampf gereinigte Oel und Paraffinmasse lieferten an reinen Producten aus 100 Gewichtstheilen des rohen Oels:

Photogen	40,7
Schmieröl	40,9
Paraffin	6,2
Asphalt	4,6
Verlust	7,6
	100,0

Bergnaphta aus den Karpathen gab nach Hasse (Dingler's Journ. 151, 445):

Photogen von 0,810 spec. Gew.	33,3
Solaröl von 0,845 spec. Gew.	38,8
Paraffinöl von 0,875 spec. Gew.	13,6
Kohks und Verlust	14,7

Verarbeitung des rohen Petroleums*). Das Oel wird von seinem Ursprungsorte in mit Leim gedichteten und mit Eisenreifen versehenen Fässern aus Eichen-, weniger gut aus Tannenholz nach dem Orte zum Raffiniren geschafft und hier in feuchte Erde eingegraben, um das Lecken der Fässer zu vermeiden und Feuersgefahr abzuwenden, oder in große Reservoirs von nicht sehr starkem Kesselblech entleert, welche in völlig wasserdichte Holzkästen so eingestellt sind, daß am Boden und an den Seiten ein $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll breiter Zwischenraum bleibt. Diesen füllt man so weit mit Wasser, daß sich die Flüssigkeiten das Gleichgewicht halten. Diese Behälter liegen so hoch, daß aus ihnen das Oel von selbst in die Destillirgefäße läuft, welche meist aus cylindrischen Kesseln von starkem Kesselblech bestehen, die mit 2 bis 3 Zoll weiten Kühlschlangen in Kühlfässern verbunden sind. Aehnlich wie bei der Destillation der fetten Säuren (S. 1347) arbeiten die Kessel entweder intermittirend, indem man während 8 bis 10 Stunden eine Destillation vollendet und dann die Blase wieder füllt, oder bei fast doppelter Leistung continuirlich unter stetem Zufluß von vorgewärmtem Oel durch ein unter den Spiegel der Flüssigkeit laufendes Rohr. Während in ersterem Falle bei allmälig gesteigerter Temperatur nach einander die leichten und schweren Oele, nach den (S. 1386) angegebenen specifischen Gewichten getrennt aufgefangen und verdichtet werden, so gehen bei letzterem Verfahren bis zu einem gewissen Zeitpunkt bei gleich bleibender Temperatur nur die leichten Oele über, während die schweren allmälig die Blase ganz anfüllen und dann bei erhöhter Temperatur überdestillirt werden. Die Heizung der Blase findet meist über freiem Feuer Statt, zuweilen leitet man nebenbei Wasserdampf während der ganzen Dauer oder nur in einzelnen Perioden im gewöhnlichen oder überhitzten Zustande in die Flüssigkeit oder heizt die Blase ausschließlich nur mit Dampf. Damit in der letzten Hälfte der Destillation die paraffinreicheren Destillate das Schlangenrohr nicht verstopfen, erwärmt man das Kühlwasser auf 20 bis 30° C.

Je nach der Verwendbarkeit der Producte destillirt man entweder so weit, daß ein pechartiger oder gar ein kohliger Rückstand bleibt, oder man destillirt nur bis zum Erscheinen von Paraffin und benutzt den Rückstand, mit geschmolzenem Colophonium vermischt, als Schmiere für grobe Maschinen und als Wagenfett.

Die erhaltenen getrennten Producte (S. 1389) bedürfen noch einer weiteren Reinigung, welche hier nur kurz angedeutet, im Artikel Theer aber ausführlicher behandelt werden soll, da das dem Theer sehr ähnliche rohe Erdöl ganz wie dieses zur Erzielung von Leucht-, Schmier- und anderen Materialien behandelt wird und beide nahezu dieselben Producte liefern, näm-

*) Naphtaindustrie in Ostgalizien in Dingler's Journ. 156, 464; Petroleumsorten und deren Reinigung in Polyt. Centralhalle 1863, S. 488; Jacowenko's Reservoir mit doppeltem Wasserdruck zur Aufbewahrung von Petroleum in Dingler's Journ. 179, 275; Bisard und Labarre's Reservoir in Dingler's Journ. 182, 68; Petroleummagazin der Kaiser Ferdinands-Nordbahn in Wien im Polyt. Centralbl. 1867, S. 344; Bisard's Gasometer zum Magaziniren von Petroleum in Dingler's Journ. 182, 68. 428.

lich leichte Oele zur Darstellung von Benzin*) und Photogen**), schwere Oele zur Beleuchtung (Solaröl, Sideralöl)***) und als Schmiermaterial, Paraffinmasse†) zur Darstellung von Paraffin oder Schmiermaterial.

Diese Destillationsproducte enthalten sämmtlich neben indifferenten Kohlenwasserstoffen organische Basen, Säuren und Kreosotkörper, riechende und färbende Bestandtheile, welche ihnen durch eine Behandlung mit Schwefelsäure und Aetznatronlauge entzogen werden müssen. Die indifferenten Kohlenstoffe werden von diesen Agentien wenig angegriffen (Wagner's Jahresber. 1864, S. 662), das Aetznatron nimmt die Säuren und Kreosotkörper, die Schwefelsäure die Basen auf und zersetzt Riech- und Farbstoffe, wohl neben etwas leichten Oelen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die leichten Oele bedürfen deshalb minder concentrirter Agentien als die schweren.

Behuf der Reinigung werden die Oele zunächst etwa 2 Stunden mit 5 bis 10 Proc. englischer Schwefelsäure je nach der Beschaffenheit der Oele umgerührt, wobei unter Entwicklung von Wärme und schwefliger Säure Unreinigkeiten aufgenommen und zersetzt werden. Nach 6- bis 8-stündiger Ruhe läßt man die zu Boden gegangene Schwefelsäure ab, rührt das Oel nochmals mit Wasser kräftig um, zapft das nach einiger Ruhe zu Boden gegangene Wasser ab und behandelt jetzt die Masse in vorhinniger Weise und eben so lange Zeit mit 5 bis 10 Proc. Aetznatronlauge von 1,4 spec. Gew., läßt absetzen, wäscht aus, unterwirft die so gereinigten Oele einer nochmaligen Destillation (Rectification) bei genau normirten Temperaturen und sondert die Producte nach den specifischen Gewichten (S. 1389). Zu viel Schwefelsäure bei der Reinigung greift das Oel mehr an, zu viel Aetznatronlauge verseift etwas Oel und in beiden Fällen entstehen Verluste.

Von der Verarbeitung der Paraffinmasse auf Paraffin††) ist bereits (S. 1389) oberflächlich die Rede gewesen; Ausführliches darüber im Art. Theer.

Vohl (Dingler's Journ. 147, 374) erhielt aus ostindischem Erdöl:

Photogen von 0,830 spec. Gew.	40,7
Gas- oder Schmieröl	41,0
Paraffin von 60° Schmelzpunkt	6,1
Asphalt	4,6
Verlust	7,6

*) Vohl, Schwefelgehalt ätherischer Leuchtstoffe, z. B. des Benzins, in Dingler's Journ. 168, 49; Ronalds in Erdmann's Journ. 94, 420.

**) Eigenschaften nach Wagenmann in Dingler's Journ. 139, 302; E. Kopp, Chem. Zus. der Mineralöle im Monit. scientif. 1863, p. 571 und 613.

***) Alexander, Werth des Solaröls als Leuchtmaterial im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1857, S. 96.

†) Reinigung des Paraffins: Wagenmann in Dingler's Journ. 141, 136; Alcan ebend. 148, 317; Sprengel ebend. 149, 220; Zusammenstellung der Reinigungsmethoden von Müller in Dingler's Journ. 154, 227; Mitschel ebendas. 152, 160; Kernot ebendas. 154, 64; Breitenlohner ebendas. 171, 59; Kletzinsky ebendas. 173, 473; 176, 244; Paraffin von Young in Glasgow im Polyt. Centralbl. 1856, S. 1018.

††) Reinigung des Paraffins auf Thames Soap Works bei Greenwich in Deutsch. Industrieztg. 1866, S. 448.

Nach dem Patent des Gründers der Industrie der Gewinnung von Paraffin aus Erdöl, Warren de la Rue (Polyt. Centralbl. 1854, S. 637), erhitzt man Erdöl gelinde in einer von außen geheizten Blase, leitet in dieselbe gewöhnlichen Wasserdampf, sammelt die verflüchtigten Producte portionenweise und sondert und reinigt sie weiter in einem Dampfstrom. Der Rückstand von der ersten Destillation wird in einer von außen entsprechend geheizten zweiten Blase mit überhitztem Wasserdampf destillirt und die erfolgenden Producte werden erst in gewöhnlichem, dann in überhitztem Wasserdampf rectificirt. Die Paraffinmasse wird filtrirt, erst kalt, dann warm gepreßt, bei 100° mit $\frac{1}{4}$ des Gewichts Schwefelsäure, dann mit Alkali behandelt und zuletzt destillirt und gepreßt.

Im Belmont-Quartien in London destillirt man nach Barlow (Dingler's Journ. 149, 319) rohe halbflüssige Naphta aus Birma in eben angeführter Weise mit Dampf. Die Producte der ersten Destillation bei 100° betragen etwa $\frac{1}{4}$ der Substanz, haben eine Dichtigkeit von 0,627 bis 0,860 bei einem Siedpunkt von 26,7 bis 200°. Der Dampf des flüchtigsten Products ist ein kräftiges anästhetisches Mittel, ähnlich wie Chloroform, das folgende benzinartige (Oel von Sherwood) ein Reinigungsmittel für Fettflecke. Die dann folgenden schweren Oele eignen sich als Leuchtstoffe für Lampen. Den $\frac{3}{4}$ des rohen Materials betragenden Rückstand von der ersten Destillation schmilzt man ein, reinigt ihn mit Schwefelsäure, destillirt mit erhitztem Wasserdampf bei 150 bis 300° und benutzt das zuerst Uebergehende als Schmieröl, das über 220° hinaus Erfolgende auf Paraffin, hier Belmontin genannt. Die daraus gefertigten Belmontinkerzen, von denen 8 auf 1 Pfd. gehen, geben ein Licht von derselben Helligkeit wie Wallrath- und Stearinkerzen, von denen 6 auf 1 Pfd. gehen.

Einen complicirten Apparat von Prentis u. Comp. zur ununterbrochenen Destillation und Zerlegung des rohen Erdöls in einer Operation beschreibt Knapp (I. 492). Derselbe besteht aus einer nur mit Dampf geheizten Blase in drei Abtheilungen; in der obersten wird aus rohem Oel nur Petroleumgeist verflüchtet, in der zweiten aus dem Rückstand der ersten Photogen und in der dritten aus dem Rückstand der zweiten schwere Oele bei den betreffenden Temperaturen.

Vier säulenförmige Condensatoren zur Aufnahme der Dämpfe besitzen eine solche Temperatur, daß die Dämpfe jeder Art sofort wieder in flüchtigere und weniger flüchtige Producte zerlegt werden, wodurch die Rectification des gewöhnlichen Verfahrens ersetzt wird. Man hat den Dampf besser durch heiße Luft ersetzt.

Darstellung von Paraffin aus Theer. — Geschichtliches. Nachdem Reichenbach (Dingler's Journ. 149, 219) im Jahre 1830 bei seiner wichtigen Untersuchung des Holztheers das Paraffin darin entdeckt und aus dem Theer ein von ihm Eupion genanntes, dem jetzigen Photogen sehr ähnliches Oel dargestellt hatte, beschäftigten sich Selligue*) und Jobard seit 1834 mit der Darstellung von Leucht-

*) Dumas' Handb. d. angew. Chem. 7, 510.

ölen (Mineral-, Schieferölen) aus den bituminösen Schiefern von Vouvant in der Vendee und beschickten im Jahre 1839 die Pariser Ausstellung mit solchen Oelen und Paraffin. Fast zu gleicher Zeit entstanden in anderen Ländern Mineralölfabriken, so diejenige von Noblée auf der Insel Wilhemsburg bei Hamburg, welche anfangs mit schottischen Wemyskohlen arbeitete, später nach Harburg verlegt mit Bogheadkohle (III. 309). In der Mitte der vierziger Jahre entstand die Mineralölfabrik (Augustenhütte) von Wiesmann unweit Bonn, mit Blätterschiefer arbeitend, bei welcher sich Vohl*) betheiligte, welcher als ein Hauptgründer der deutschen Photogenindustrie anzusehen ist. Namentlich hat auch Wagenmann**) diese Industrie durch eine große Menge von Untersuchungen verschiedener Rohstoffe auf ihre Ausbeute an Theer und daraus darstellbare nutzbare Leucht- und Schmierstoffe in Deutschland gefördert***).

In England führte Young 1850 die Paraffindarstellung ein.

Rohmaterialien. Als solches benutzte man anfangs Holztheer, fand aber bald, daß es noch reichhaltigere Materialien†) giebt, und wendet als solche an:

a) Schottische Bogheadkohle††) (S. 309), das ergiebigste Material, außer in englischen und schottischen Fabriken auch in Deutschland (Bremen, Harburg) auf Oele und Paraffin verarbeitet. Wenngleich die Bogheadkohle schon fertig gebildetes Paraffin (2 bis 2 1/2 Proc.) enthält, so verwandelt man sie zur Erhöhung der Ausbeute doch zuvor theilweise in Theer um. Eigentliche Steinkohlen geben mindere Ausbeute, werden aber auch benutzt, z. B. in England die Cannel- und Parrotkohle, in Deutschland die Pech- und Glanzkohle von Zwickau.

b) Braunkohle†††) in denjenigen Abänderungen, in welchen bei heller Farbe und leichter Zerreiblichkeit die organische Textur völlig verschwunden ist und welche mindestens 10 Proc. Theer liefern müssen. Ausgezeichnete Vorkommnisse dieser Art, das Material für große Paraffin, Solaröl und Photogen erzeugende Fabriken bildend, befinden sich in der preußischen Provinz Sachsen, in der Umgegend von Weißenfels und Zeitz, bei Oschersleben bis Magdeburg, bei Rothenburg an der Saale, in Böhmen u. a. Diese Kohle liefert an 20 Proc. Theer und daraus ausgezeichnete Producte. Zwischen Weißenfels und Zeitz liegen an 30 Fabriken, welche jährlich 300000 Tonnen Theer aus 1 1/3 Millionen Tonnen Braunkohlen, 30000 Ctnr. Paraffin, 10000 Ctnr. schwere Oele und 100000 Ctnr. Photogen und Solaröl im Werthe von 2500000 Thlr. liefern.

c) Bituminöser Schiefer (Papier- oder Blätterschiefer)*), der Bogheadkohle sich nähernde thonige und mergelige Schiefer, welche wegen ihres Bitumengehalts mit heller und rußender Flamme am Lichte brennen und mehr Theer als die Braunkohlen geben. Solche Schiefer finden sich unter Anderm im Siebengebirge, am Rhein bei Bonn (Fabrik von Wiesmann u. Comp. bei Bonn), bei Bielefeld in Westphalen, in Hessen, zu Vouvant und Autun in Frankreich u. a. Die rheinischen Schiefer enthalten nach Vohl reichlich Arsenverbindungen.

d) Torf**), besonders der allein schwarze ohne organische Structur, mindere Ausbeute als die vorhergehenden Materialien gebend (Fabriken in Irland, zu Bernuthsfeld bei Aurich, zu Jeziorki in Galizien 2c.).

e) Bitumen (Erdharz, Asphalt, Erdpech,

---

*) Dingler's Journ. 139, 216; 140, 63; 145, 47. 51; 147, 374; 153, 228; 152, 306. 310. 390; 162, 376; 173, 459; 177, 58. 133; Polyt. Centralbl. 1857, S. 1500; 1858, S. 1501.

**) Dingler's Journ. 135, 138; 139, 293. 303; 145, 158. 309; 151, 116; Polyt. Centralbl. 1856, S. 811.

***) Neuere Literatur über Mineralöl-, Paraffin- 2c. Industrie: Schmidt, Beleuchtung. Weimar 1856; Unger, Die Verwerthung der Braunkohle 2c. Weimar 1863; Hofmann, Report of the Juries. London 1863, p. 138; Payen, Exposition universelle de Londres de 1862. Paris 1862. Tom. II. p. 211; O. Buchner, Die Mineralöle 2c. Weimar 1864; Mongruel, Traité pratique, industriel et commercial des huiles minérales etc. Paris 1864.

†) Müller, Vortheilhaftigkeit der Photogen- und Paraffinfabrikation im Polyt. Centralbl. 1857, S. 769.

††) Williams, Destillationsproducte der Bogheadkohle in Erdmann's Journ. 74, 253; Vohl in Dingler's Journ. 151, 116; Wagenmann ebend. 152, 312; Bolley, Vorkommen von Paraffin in der Bogheadkohle ebend. 157, 160; Vohl, Glanz- und Pechkohle von Zwickau ebend. 172, 68; Thenius, Theer aus Steinkohlen im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1143.

†††) Fresenius, Braunkohlen des Westerwaldes in Dingler's Journ. 138, 129; Vohl, Sächs. Braunkohlen ebend. 139, 216; Polyt. Centralbl. 1857, S. 1500; 1858, S. 1501; Hübner und Völkel über Steinkohlen, Lignite und Braunkohlen in Dingler's Journ. 143, 143; 146, 211. 419; 151, 119; Sprengel, Verarbeitung von Braunkohle ebend. 149, 458; Thenius, Destillirverfahren im Polyt. Centralbl. 1858, S. 353; Vohl, Böhm. Braunk. in Dingler's Journ. 152, 306; Vohl, Italien. Braunkohle ebend. 152, 310; Hübner, Fabrikmäßige Verarbeitung der Braunk. ebend. 146, 211. 419; 151, 119; Unger über geeignete Braunk. ebend. 155, 41; Beschreibung der Fabrik von Weißenfels in: Dullo, Torfverwerthungen in Europa, Berlin 1861, S. 64 und Wagner's Jahresber. 1861, S. 661; Thenius, Braunkohle von Ellnbogen in Dingler's Journ. 169, 467; Hofmann, Gagatkohle von Bentheim ebend. 174, 134; Gohren, Braunkohle aus Mähren im Chem. Centralbl. 1864, S. 165.

*) Schröder, Bitumin. Schiefer von Bruchsal in Dingler's Journ. 138, 437; Engelbach, desgl. von Werthen bei Bielefeld ebend. 138, 380; Brown's Patent ebend. 132, 430; Vohl, Rhein. Blätterschiefer ebend. 139, 216; Polyt. Centralbl. 1857, S. 1500; 1858, S. 1501; Ders., Posidonienschiefer Würtembergs in Dingler's Journ. 145, 47; Vohl, Hannov. Blätterschiefer ebend. 152, 306; Bolley, Posidonienschiefer von Schaffhausen in Schweiz. polyt. Zeitschr. 1861, VI. 46; Reutlinger Posidonienschiefer zu Schieferöl im Polyt. Centralbl. 1863, S. 488; Vohl, Bit. Liasschiefer d. Pyrenäen in Dingler's Journ. 173, 232.

**) Kane und Sullivan, Gewinnung v. Paraffin 2c. aus irländ. Torf in Dingler's Journ. 113, 237. 317; 114, 57; Angerstein, Torf der norddeutschen Ebene und Fabriken zu Hamburg, Bonn und Ludwigshafen ebend. 137, 465; Vohl, Hannov. u. oldenb. Torf ebend. 139, 216; Cranes' Torfdestillirofen im Polyt. Centralbl. 1856, S. 928; Vohl, Producte der Torfdestill. in Dingler's Journ. 152, 306; 153, 228; Wagenmann, Schottischer Torf ebend. 151, 116; Heß, Anhaltischer Torf ebend. 153, 380; Williams, Darstellung von Leuchtstoffen aus Torf ebend. 162, 398; Dullo, Ueber Torfverwerthung in Europa, Berlin 1861, S. 64; Jacobi, Ruff. Torfproductenfabrik in Dingler's Journ. 168, 311.

Erdtheer)*), findet sich an manchen Orten (Inseln Trinidad und Cuba, in Canada, Californien ꝛc.) in solcher Menge, daß man daraus Leuchtstoffe darstellt.

Sämmtliche Materialien werden hauptsächlich auf Leuchtöle (Photogen, Solaröl) verarbeitet, während das Paraffin als Nebenproduct auftritt. Wenn nach kurzem Bestehen viele derartige Fabriken wieder eingegangen sind, so hat dies seinen Grund in der ungeeigneten Beschaffenheit der Rohmaterialien, welche bei nur flüchtigen oder in zu kleinem Maßstabe angestellten**) Versuchen nicht hinreichend gekannt waren. So sind namentlich viele auf Torf basirte Paraffinfabriken wieder verschwunden, während auf besseres Material basirte die schwere Concurrenz des amerikanischen Petroleums (S. 1393) bestanden haben und unter fortwährender Erweiterung bestehen***). Nach Ziurek (Dingler's Journ. 166, 71) ist eine solche Concurrenz um deswillen nicht zu befürchten, weil nach seinen Untersuchungen aus dem rohen Petroleum höchstens 2 Proc. Paraffin, außerdem 44 bis 45 Proc. Photogen und 52 bis 53 Proc. Solaröl erhalten werden.

Trockene Destillation der Rohmaterialien und weitere Verarbeitung des Theers†). Die Rohmaterialien werden entweder in dem Luftzutritt ausgesetzten Oefen (Schwelöfen) oder in geschlossenen stehenden oder liegenden Retorten (Retortenöfen) bei einer geeigneten Temperatur der trocknen Destillation (S. 143) ausgesetzt, die Destillationsproducte abgekühlt, die unverdichtbaren Gase zum Heizen und die Rückstände je nach ihrem Aschengehalt als Brennstoffe, Dünger oder Material zur Alaunbereitung benutzt. Die flüssigen Destillationsproducte (Theer und Theerwasser) erwärmt man behuf Entwässerung des Theers mittelst Dampfs auf 100° C., läßt etwa 6 Stunden ruhig stehen und zieht den obenauf gehenden reinen Theer mittelst Decantirhähnen ab. Bei zu hohem specifischen Gewichte, also einem größeren Wassergehalte unterstützt man dessen Abscheidung durch Auflösen von Koch- und Glaubersalz in Theerwasser.

Der so gewonnene Theer (selten mehr als 10 Proc.) bildet eine hell- bis dunkelbraune Flüssigkeit von starkem Kreosotgeruch und leichter Erstarrbarkeit wegen seines Paraffingehaltes und besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Gattungen mit wechselnder Flüchtigkeit und variablem specifischen Gewichte, ferner aus organischen Basen (Material für die Anilinfarben) und Säuren, welche Kreosot geben.

Durch eine fractionirte Destillation des rohen Theers werden die Kohlenwasserstoffe nach ihrem Feuchtigkeitsgrade in leichte und schwere Oele und Paraffinmasse getrennt, welche nach vorheriger Reinigung mittelst Aetznatrons und Schwefelsäure (S. 1395) nochmals fractionirt destillirt (rectificirt) werden und wie beim Erdöl (S. 1395) als Haupthandelsproducte Benzin, Photogen (Hydrocarbür), Solaröl und Schmieröl geben, während die Paraffinmasse noch weiter auf Paraffin (S. 1389) verarbeitet wird (das Nähere über die Gewinnung und Verarbeitung des Theers auf diese Producte im Artikel Theer).

Herstellung der Paraffinkerzen. — Paraffin als Kerzenmaterial. Wegen alabasterner Transparenz, schöner Weiße und eines blendend weißen Lichtes ist das Paraffin (S. 1308) das ausgezeichnetste Material für Luxuskerzen. Paraffin übertrifft Wachs- und Stearinsäurekerzen bei gleicher Stärke an Leuchtkraft weit und es ist für gleiche Helligkeit die Beleuchtung billiger, obgleich ersteres Material an und für sich theurer. Während Kerzen aus reinem Paraffin bei vollkommener Weiße, Geruchlosigkeit, Durchscheinheit und Härte, so daß sie beim Zusammenschlagen klappern und beim Zerbrechen knacken, sich durchaus nicht fettig anfühlen und beim Brennen nicht rinnen, also schwerschmelzbar sind (nicht unter 50° C.), auch sich am Tageslicht mit der Zeit nicht gelblich färben, so besitzt ein von Kohlenwasserstoffen mit niedrigerem Schmelzpunkte nicht freies Material (weiches Paraffin z. B. mit einem Schmelzpunkt von 45 bis 40° C.) entgegengesetzte Eigenschaften, namentlich diejenige, im geheizten Zimmer, in der Sonne ꝛc. sich krumm zu ziehen und vom Leuchter wohl gar herabzuhängen, sich fettig anzufühlen,

---

*) Engelbach, Bitum. Sand aus Holstein in Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, 1; Moissant, Westind. Asphalt im Gén. industr. 1859, I. 60; Thenius, Asphaltsteine aus Tyrol in Dingler's Journ. 158, 379; Leon Malo über Asphalt im Bull. de la soc. d'encourag. 1861, p. 467.

**) Procentgehalt verschiedener Rohmaterialien an Beleuchtungsstoffen in Dingler's Journ. 145, 51. 309; 146, 210.

***) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 463. 547; Wagner's Jahresber. 1862, S. 689; Jacobi in Dingler's Journ. 169, 121.

†) Destillirverfahren von Newton im Polyt. Centralbl. 1857, S. 412; von Berg in Polyt. Centralhalle 1858, S. 641; Bohl, Einfluß der Erzeugungsmethode des Theers auf dessen Gehalt an Paraffin ꝛc. in Dingler's Journ. 152, 390; Wagenmann, Ausbeute und Verluste bei der Theerraffination in Wagner's Jahresber. 1859, S. 621; Schmidt, Condensationsapparat für Theerdämpfe im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1281; Perutz, Retortenöfen der Photogen- und Paraffinfabrik Wilhelmshütte bei Oschersleben in Dingler's Journ. 155, 56; Landre, Gras und Boucherie, Retorten zur Destillation von bitum. Schiefern, Bogheadkohle ꝛc. im Polyt. Centralbl. 1860, S. 473; Bakewell, Retorte zur Destillation von Steinkohlen ebend. 1860, S. 1104; Jacobi, Misch- und Waschapparate für Mineralöle in Dingler's Journ. 162, 257; 168, 261; Perutz, Wiedergewinnung der Alkalien und Säuren von der Reinigung der Mineralöle ebend. 163, 65; Verwerthung der schweren Theeröle im Polyt. Centralbl. 1862, S. 479; Fuhst, Waschmaschine für Mineralöle in Dingler's Journ. 166, 21; Zincken, Solarölmischmaschine im Polyt. Centralbl. 1862, S. 268; Lahor's Destillirapparat für Schiefer, Asphalt und Bergtheer in Dingler's Journ. 170, 104; William's Apparat zur Destillation von Torf, Steinkohlen ꝛc. ebend. 170, 107; Regnault, Apparat zur fractionirten Destillation der Theeröle ebend. 170, 118; Walter, Holztheeröl aus Sägespänen ebend. 163, 104; Breitenlohner, Torföle und deren Aufbereitung ebend. 167, 378; 171, 59; 175, 459; Grätzel, Centrifugalmischungsapparat ebend. 167, 261; Bohl, Trockne Destillation bituminöser Fossilien ebend. 173, 459; Ders., über Zersetzung der schweren Theeröle zur Erzeugung von wasserstoffreichen Leuchtölen ebend. 177, 58; Ders., über fractionirte Destillation bei constantem Niveau ebend. 177, 133; Thenius, Darstellung ꝛc. von Holztheer ebend. 175, 311; Young, Apparat zur Destillation bituminöser Kohlen ebend. 177, 364; Zimmermann, Die Mineralöl- und Paraffinfabrikation in der preuß. Provinz Sachsen in Preuß. Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen. 1865, S. 62; Lunge, Destillation des Steinkohlentheers und die Verarbeitung der damit zusammenhängenden Producte. Braunschweig 1862.

zu rinnen, namentlich in bewegter Luft, und nach Photogen zu riechen (Wagner's Jahresber. 1858, S. 555. 581; 1864, S. 664). Aber auch das reinste Paraffin, wie es selten in den Handel kommt, z. B. mit einem Schmelzpunkt von 58° C., krümmt sich mit der Zeit etwas und wird rissig, schwindet beim Erstarren stark, so daß leicht Höhlungen um den Docht herum entstehen, und nimmt ein großblättriges krystallinisches Ansehen an, welches das schöne Ansehen, die Durchscheinheit und die Festigkeit beeinträchtigt. Um der Substanz diese Fehler zu benehmen, versetzt man sie wohl mit Wachs oder Stearinsäure, wodurch aber das Aussehen, namentlich der eigenthümliche Glanz und die Durchscheinheit leiden. Paraffin, welches zwischen 46 bis 58° C. schmilzt, erfordert einen Zusatz von 10 bis 20 Proc. Stearin, solches mit höherem Schmelzpunkt im Winter keinen, im Sommer 1 bis 2 Proc. Zusatz. Stearinsäure hat einen höheren Schmelzpunkt als Paraffin. Bolley fand in Paraffinkerzen 13 Proc. Stearinsäure, Weber in aus Hamburg bezogenen 20 bis 21 Proc. einer Mischung von Stearin- und Palmitinsäure von 54° C. Schmelzpunkt. Man verhütet das Krystallinischwerden auch durch eine passende Temperatur beim Gießen, indem man gewöhnlich das Paraffin auf 60 bis 70° C., die Form auf 45 bis 50° erwärmt und nach einigen Minuten ruhigen Stehens in Wasser von etwa 12° taucht, wo dann das Paraffin rasch erstarrt und sich leicht aus den Formen lösen läßt (Polyt. Centralbl. 1857, S. 207). Nach Perutz werden die Kerzen am durchsichtigsten, wenn die Temperatur der Formen höher (70°) als diejenige des Paraffins (50 bis 60°) ist. Findet bei gutem Material ein leichtes Ablaufen der Kerzen Statt, so liegt die Ursache meist in mangelhaftem Guß oder schlechtem Docht, dessen Präparation und richtiges Verhältniß zum Querschnitt der Kerze sehr wichtig ist. Zu kalt gegossene Kerzen sind glanzlos und haften fest an den Formen.

Die von einer Bremer Fabrik in den Handel gebrachten **Brematinkerzen** bestehen nach Heeren aus einer Mischung von Paraffin und Stearinsäure. Wie bereits bemerkt (S. 1396), nennt man das in England aus Petroleum abgeschiedene Paraffin **Belmontin**. Torfparaffin übertrifft alle anderen Sorten durch seine krystallinische Structur und alabasterne Transparenz.

Wagner fand das specifische Gewicht von Paraffin aus sächsischer Braunkohle, harte Varietät, zu 0,875, weiche Varietät zu 0,871, aus Bogheadkohle zu 0,873, aus Petroleum zu 0,873, aus Rangoontheer zu 0,869, aus rheinischem Blätterschiefer zu 0,877, aus Rothbuchenholztheer zu 0,874. Wachs hat 0,965 bis 0,969 spec. Gew.

Gießen der Kerzen*). In die hochpolirten Zinnformen zieht man den aus feinem Twist dreisträngig geflochtenen, mit Borsäure, weniger gut mit Phosphor- und Schwefelsäure, getränkten Docht ohne besondere Spannung, nicht stärker, als zum Geradehalten erforderlich, ein, schließt das untere Loch neben dem Docht mit einem Holzpflock oder besser (damit beim demnächstigen Abkühlen kein Wasser in die Form bringt und dessen Entfernung durch Austrocknen die Politur vermindert) durch einen im Docht gemachten Knoten, den man mit etwas Mehlbrei überstreicht. Nach dem Eingießen des Stearins in die erwärmte Form läßt man diese einige Minuten ruhig stehen, taucht sie dann, bevor das Paraffin zu erstarren beginnt, in kaltes Wasser, füllt die am Dochte tief herablaufende Höhlung durch Nachgießen während des Gestehens aus und nimmt die Kerzen etwa nach einer Stunde aus den Formen. Mit Phosphor- und Schwefelsäure getränkte Dochte bewirken eine zu rasche Verkohlung derselben, so daß sie nicht mehr im Stande sind, die hinreichende Menge Paraffin aufzunehmen; dieses sammelt sich an und läuft leicht ab.

Newton (Dingler's Journ. 159, 260) hat sich Formen patentiren lassen, welche ein bequemes Verschließen der Oeffnung und eine leichtere Entfernung der Kerzen aus den Formen gestatten.

Schwarze Paraffinkerzen, bei Trauerfesten rc. zu verwenden, erfolgen, wenn man Paraffin fast bis zum Kochen erwärmt, einige Anacardiumschalen hineinthut und diese einige Zeit darin liegen läßt. Nach der Abkühlung wird die Masse schwarz wie Steinkohle und verbrennt bei dünnem Docht ohne Dampf und Geruch.

II. Lampenbeleuchtung *).

Geschichtliches. Wenngleich schon in den ältesten Zeiten, und zwar früher als Kerzen, zur Beleuchtung Lampen angewendet worden, zum Theil von künstlerisch vollendeter Form (Antiklampen der Griechen und Römer), so waren sie doch hinsichtlich ihres Effects unvollkommen construirt und erst die Fortschritte der Neuzeit, z. B. in der Reinigung oder Beschaffung ganz neuer Leuchtstoffe (Photogen, Solaröl, Petroleum rc.), und die Zuhülfenahme der immer weiter ausgebildeten chemischen und physikalischen Lehren haben auf rationell eingerichtete Lampen geführt.

Unterschied zwischen Kerzen- und Lampenbeleuchtung. Während bei ersteren festes Leuchtmaterial erst durch die leuchtende Flamme geschmolzen wird und der Docht sich mit demselben verzehrt, so ist das Leuchtmaterial für Lampen meist flüssig, der Docht behält seine unveränderte Stellung bei, während das Oelniveau, wenn nicht durch besondere Vorrichtungen das verbrauchte Oel ersetzt wird, allmälig sinkt. Letzteres erfordert einen besonderen Behälter, aus welchem dasselbe entweder flüssig mittelst eines Dochtes an den Verbrennungspunkt geführt, hier vergast und das Gas zur Verbrennung gebracht wird oder seltener ohne Docht durch die entwickelte Hitze beim Verbrennen rc. Dämpfe

*) Unger in Dingler's Journ. 155, 41.

*) Peclet, Gebäude-, Zimmer- und Straßenerleuchtung rc. Deutsch von Hartmann. 3. Aufl. Weimar 1853. Lebrun, Vollständiges Handb. f. Klempner und Lampenfabrikanten. Deutsch von Lorey und Schmidt. 4. Aufl. Weimar 1856; Zeitschr. f. Klempner, Kupferschmiede, Lampenfabrikanten rc. von Hartmann. Weimar; Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch 1857, Bd. 2, S. 531; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 237; Technologische Werke von Bolley, Knapp, Wagner rc.

erzeugt werden, welche emporsteigen und verbrennen (Gaslampen für leichtflüchtige Oele). Zuweilen wendet man jedoch auch feste Fette (Talg, Schweinefett) auf unvollkommen construirten Lampen an, wo dann die Flamme so nahe daran sein muß, daß durch ihre Hitze immer nur ein Theil des Fettes nach und nach zum Schmelzen gebracht wird (Harzer Unschlitt-Grubenlicht, Lampen zum Glasblasen und Löthen mittelst des Löthrohrs). Der Leuchtstoff kommt bei Lampen entweder unzersetzt, nur durch die Hitze in Dampf verwandelt, zur Verbrennung (Camphin, Mineral- und Erdöle, im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe) oder muß durch Zersetzung bei einer hohen Temperatur erst in brennbare, die Flamme bildende Gase zerlegt werden (die sauerstoffhaltigen fetten Oele des Pflanzenreichs, wie Rüböl, Baumöl, ferner der Thran aus dem Thierreiche). Die chemischen Vorgänge in der Lampenflamme gleichen denen in der Kerzenflamme (S. 1297). Durch Zuführung eines Ueberschusses von Luft kann eine Lampenflamme unter Verlust ihrer Leuchtkraft als Erhitzungsmittel dienen (S. 1295).

Bei der in engen Grenzen unveränderlichen Größe der Kerzendochte läßt sich mittelst Kerzen nicht eine solche Reihe von Helligkeitsabstufungen hervorbringen, wie durch Lampendochte.

Flüssige Beleuchtungsmaterialien. Die aus allen drei Naturreichen entnommenen Leuchtmaterialien können sein:

A. Nichtflüchtige, fette Oele, Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (nicht trocknende Samenöle [II. 1097] und Fischöle oder Thrane [II. 1115]), welche mittelst eines Dochtes aufgesogen bei höherer Temperatur eine Zersetzung (trockene Destillation) erleiden und dann erst brennbare Gase (S. 1403) geben. Der Kohenstoffgehalt beträgt höchstens 80 Proc., der Sauerstoffgehalt bis 12 Proc. Die trocknenden Pflanzenöle (II. 1108) qualmen beim Verbrennen stark, werden bei Luftzutritt nach einiger Zeit zähflüssig, verschmieren die Lampen und sind meist theurer (mit Ausnahme des Leinöls). Die Leuchtkraft der fetten Oele vegetabilischen und thierischen Ursprungs scheint nicht sehr verschieden zu sein. Man verwendet hauptsächlich:

1) Fette Oele aus dem Pflanzenreich.

a) Gereinigtes oder raffinirtes Rüböl (II. 1103) von der Zusammensetzung $C_{20} H_{18} O_4$, welches bei trockner Destillation in einer Temperatur von etwa 200° sich in Elaylgas (S. 1298) und Kohlensäure zerlegt ($2 C_{20} H_{18} O_4 = 9 C_4 H_4 + 2 C_2 O_4$). Das Rüböl ist von den fetten Oelen das am häufigsten angewendete Leuchtmaterial. Eine Verfälschung mit dem billigeren Leinöl veranlaßt Schwalgen der Lampe und Ansatz von Schnuppen am Dochte.

b) Oliven- oder Baumöl (II. 1099), im südlichen Europa häufig angewendet und mit heller, verhältnißmäßig wenig Ruß absetzender Flamme verbrennend; von derselben Leuchtkraft wie Rüböl.

c) Cocosnußöl (II. 1054) wird zuweilen in England gebrannt.

2) Fette Oele aus dem Thierreich, und zwar:

a) Thran (II. 1115), im ungereinigten Zustande übel riechend und stark rußend, gereinigt aber fast eben so gut als Rüböl brennend.

b) Wallrath- oder Spermacetiöl (II. 1118), zwar von etwas unangenehmem Geruch, aber reiner als Thran und z. B. in England zum Brennen angewendet.

B. Flüchtige Oele, meist nur Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff. Ohne sich zu zersetzen, verwandeln sie sich bei einer ihrem Siedpunkte sich nähernden Temperatur in Dampf und dieser giebt beim Verbrennen die Flamme. Wegen mangelnden Sauerstoff- und größeren Kohlenstoffgehaltes (bis 90° und mehr) schwalgen dieselben bei gewöhnlichem Luftzutritt, wo fette, nicht flüchtige Oele ohne Rußabscheidung verbrennen, und bedürfen deshalb stets künstlich zugeführter Luft (durch Zugcylinder), wo dann aber ein sehr intensiv weißes Licht entsteht. Während bei fetten Oelen der Abstand zwischen Flamme und Docht sehr klein ist und nur einige Linien beträgt, damit die Capillarität des Dochtes hinreichend wirksam sein und durch die unmittelbare Nähe der Flamme die Vergasung des Oels stattfinden kann, so muß bei den flüchtigen Oelen, welche wegen ihrer Dünnflüssigkeit und größeren Adhäsion an der Baumwollenfaser leichter vom Dochte aufgesogen werden, deren Niveau stets einige Zoll unter der Flamme sich befinden, und zwar um so tiefer, je flüchtiger das Leuchtmaterial, weil sonst mehr Dämpfe entstehen, als die zugeführte Luft ohne Rußabscheidung verbrennen kann. Dasselbe würde eintreten, wenn man den Docht merklich über den Rand des Brenners hinaus in die Flamme wollte treten lassen, wie dies bei den fetten Oelen der Fall ist. Erhitzt sich bei zu geringem Abstand von Flamme und Oelniveau das flüchtige Oel zu stark, so können explodirende Dämpfe innerhalb und übel riechende außerhalb des Oelbehälters entstehen, indem derartige Oele meist, was gegen die nicht flüchtigen ein Uebelstand ist, einen mehr oder weniger penetranten Geruch besitzen. Gewöhnliche Uhr- und Moderateurlampen, für fette Oele ausgezeichnet, eignen sich nicht für flüchtige, wegen zu reichlicher Dampfbildung und Feuergefährlichkeit durch Entzündung des überschüssigen Oels, ferner weil die flüchtigen Oele nicht wie die fetten die Kolbenliederung schlüpfrig und öldicht machen. Es lassen sich jedoch auch für flüchtige Oele passend abgeänderte Moderateurlampen herstellen.

Meist taucht bei flüchtigen Oelen der Docht wie gewöhnlich in die Flüssigkeit in dem darunter befindlichen gläsernen Oelbehälter ein; seltener und nur bei sehr flüchtigen Oelen (Ligroine S. 1387) befindet sich der Docht nur mit einem mit dem Oel getränkten Schwamm in Berührung, oder man wendet gar keinen Docht an (Gas-, Dunst- oder Dampflampen S. 1301 für Photogen, nicht Solaröl). Wollte man bei fetten Oelen ohne besondere Hebevorrichtung den Oelbehälter unter die Flamme verlegen, so würde der Docht nicht hinreichend davon aufsaugen.

Als Uebelstände der flüchtigen Oele im Vergleich zu den fetten sind demnach zu bezeichnen ihre theilweise Feuergefährlichkeit und ihr unangenehmer Geruch, doch haben die neueren Fortschritte zur Beseitigung dieser Uebelstände wesentlich beigetragen.

Vorzüge sind die Entwicklung sehr intensiv weißer Flammen, hinsichtlich des Glanzes und der Lichtstärke den Leuchtgasflammen sehr ähnlich oder gleich, ferner meist wohlfeilere Beleuchtung.

Als solche flüchtigen Brennöle stehen hauptsächlich im Gebrauche:

1) Mineralöle aus rohem Petroleum (S. 1388) oder Theer (S. 1396) von verschiedenem Grade der Flüchtigkeit, nämlich:

a) Ligroine (S. 1387), die flüchtigste Verbindung, welche durch einen Docht auffsteigt, welcher nur mit einem damit getränkten Schwamm in Verbindung steht. Läßt sich ohne Docht leicht entzünden.

b) Photogen, rectificirtes Petroleum, Hydrocarbür (S. 1387) erfordert wegen größerer Flüchtigkeit Lampen mit größerem Abstand des Oelniveaus von der Flamme und giebt bei hinreichender Luftzuführung eine stark leuchtende, blendend weiße Flamme. Läßt sich ohne Docht entzünden.

c) Solaröl aus Theer und Petroleum (S. 1388), minder flüchtig als die vorhergehenden und deshalb nicht viel feuergefährlicher als Rüböl, läßt sich nicht ohne Docht entzünden, siedet bei 220 bis 260°, verbrennt unzersetzt als Dampf, zerlegt sich aber in höheren Temperaturen unter Abscheidung von Kohlenstoff in Gase (Sumpf- und Elaylgas). Die eigentlichen Solaröllampen bedürfen keines so großen Abstandes des Oelniveaus von der Flamme als bei Photogen, und keines so starken Luftzuges, weil Solaröl wegen minderer Flüchtigkeit zu einer rauchfreieren Verbrennung geneigter ist. Seitdem im Handel benzinfreiere, also minder leicht entzündliche Photogene und raffinirte Erdöle vorkommen, wendet man die dafür geeigneten Lampen auch für Solaröl an.

2) Oele aus Balsamen und Harzen, im wesentlichen Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{20}H_{16}$, und zwar:

a) Camphin, höchst gereinigtes Terpentinöl (S. 21). Das rohe Terpentinöl enthält in Folge einer Sauerstoffaufnahme harzartige Körper, welche beim Verbrennen Kohle im Dochte absetzen und dadurch dessen Saugkraft vermindern. Sonst würde sich das Terpentinöl wie Photogen verhalten. Zur Abscheidung der Harze destillirt man das rohe Oel aus einer zu $^2/_3$ gefüllten kupfernen Blase mit einer gleichen Menge Wasser und $^1/_2$ Proc. gebranntem Kalk, welcher das Harz zurückhält. Das von eingemengtem Wasser trübe Destillat schüttelt man mit zerzupftem Fließpapier (2 bis 3 Bogen auf 10 Pfd.) bis zur Klärung, filtrirt durch Papier und erhält so eine Flüssigkeit (90 bis 95 Proc. vom rohen Oel), welche seit 1844 von England aus unter dem Namen Camphin in den Handel gebracht wird. Dieses flüchtige Material giebt bei zweckmäßig construirten Lampen ohne allen Geruch und Rauch ein intensiv weißes Licht von weit größerer Stärke als das des Rüböls, ist aber viel theurer, feuergefährlich, erfordert eine sehr sorgsame Behandlung der Lampen und verliert durch Verharzung an Brauchbarkeit, wenn man dasselbe nicht gegen Luftzutritt hinlänglich geschützt aufbewahrt. Es hat deshalb das Camphin namentlich bei der aufgeblühten Photogen- und Solarölindustrie keinen allgemeinen Eingang gefunden.

Lüdersdorff machte in seiner 1834 erfundenen Dampflampe das ohne Kalkzusatz rectificirte Terpentinöl dadurch als Leuchtmaterial anwendbar, daß er dasselbe mit dem vierfachen Volum Weingeist, also einem kohlenstoffärmeren Körper, von 0,816 spec. Gew. versetzte, die Flüssigkeit (Leuchtspiritus) mittelst eines Dochtes im Brennerrohr zu solcher Höhe hob, daß sie durch das erwärmte Brennerrohr verdunstete, der Dampf durch einen durchlöcherten Knopf am Ende des Brenners trat und beim Verbrennen ein sehr schönes Licht gab. Diese Vorrichtung zeigte jedoch die Uebelstände, daß behuf Anzündens der Lampe der Brenner erst mit Spiritus erhitzt werden mußte, beim Auslöschen derselben ein übler Geruch entstand und der Alkoholzusatz den Leuchtstoff sehr vertheuerte. Beim Umhertragen verlischt die Lampe leicht und sie ist feuergefährlich. Man wendet dieses Leuchtmaterial wohl noch zur Hervorbringung hoher Temperaturen in Lampen an (S. 399).

Als Surrogat für Camphin hat man wohlfeileres rectificirtes Kienöl (S. 40) genommen; 100 Pfd. rohes Kienöl werden mit einem Gemisch von 100 Pfd. Wasser und 5 bis 10 Pfd. Chlorkalk einige Zeit geschüttelt und bei möglichst niedriger Temperatur $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt.

b) Pinolin, Harzöl, Retinyl (S.41), von Vohl (Dingler's Journ. 147, 304) durch Destillation von Fichtenharz erzeugt, wobei anfangs etwa 2 Proc. leichte Oele (Essenz) übergehen, welche mit kaustischer Lauge behandelt und mittelst Wasserdämpfen abgeblasen das dem Terpentinöl ähnliche Pinolin von thymianähnlichem Geruche geben. Wegen der Verharzbarkeit muß dasselbe beim Aufbewahren gegen den Luftzutritt gut verschlossen werden, hat aber deswegen eine dauernde Anwendung nicht gefunden. Benkler (Dingler's Journ. 142, 96) hat eine eigene Lampe dafür construirt.

c) Oleon, von Vohl (Dingler's Journ. 147, 304) aus Seifenflüssigkeiten durch Versetzen derselben mit Chlorcalcium und trockne Destillation des gebildeten fettsauren Kalks mit Zusatz von 10 Proc. ungelöschtem Kalk als wasserhelles, wenig riechendes leichtes Oel von 0,800 spec. Gew. erhalten und dem Verharzen nicht unterworfen, ist als Beleuchtungsmaterial auf Camphin-, Photogen- und Pinolinlampen empfohlen.

Lampenconstructionen. Die Forderung eines schönen, gleichmäßigen, rauch- und geruchlosen Lichtes wird hauptsächlich erreicht: durch passende Lage und Einrichtung des Oelbehälters, welcher eine regelmäßige Speisung des Dochtes mit Oel bei möglichst gleich bleibendem Oelniveau gestatten muß und keinen belästigenden Schatten werfen darf; durch zweckmäßige Einrichtung des Brennapparats, namentlich des Dochtes und durch Zuführung der erforderlichen Luftmenge zur Flamme, je nach den Eigenschaften des Leuchtmaterials und der davon in einer gewissen Zeit zur Verbrennung kommenden Menge. Je nachdem das von der Flamme ausgestrahlte Licht weiter benutzt, regulirt und geleitet werden soll, versieht man die Lampen mit betreffenden Vorrichtungen dazu (Schirmen, Spiegeln, Reflectoren, Linsengläsern, Glaskugeln 2c.).

Im Nachstehenden soll zunächst von der Einrichtung der verschiedenen Lampentheile die Rede sein, und zwar

vom Brenner, den Vorrichtungen zur Luftzuführung (Zugcylindern) und dem Oelbehälter.

Hinsichtlich ihrer Aufstellung theilt man die Lampen in Steh-, Schwebe- und Hängelampen; erstere können zuweilen an einem Stativ auf und nieder geschoben werden (Schieblampen).

A. Einrichtung der Lampenbrenner. Der Brenner (Dille, Tülle), eine Röhre, aus deren oberem Ende die flammegebenden Gase heraustreten, ist entweder mit einem Docht versehen oder nicht, in letzterem Falle nur bei sehr flüchtigen Leuchtstoffen.

1) Lampen mit Docht. Dieselben werden bei minder flüchtigen Leuchtstoffen angewendet, welche ohne Docht gar nicht brennen (Rüböl, Baumöl, Thran, Solaröl), aber auch bei flüchtigeren (Photogen, Petroleum), weil die Construction mit Docht einfacher ist als bei Gaslampen. Die Quantität des in einer gewissen Zeit vergasten und verbrannten Leuchtmaterials und damit die Quantität des von der Flamme entwickelten Lichtes hängt, wie bereits bemerkt (S. 1404), hauptsächlich davon ab, ob der Docht bei passender Höhe der Flamme über dem Oelniveau mehr oder weniger über den Brenner hinausragt. Der mittelst eines Mechanismus (Winde) auf und nieder zu bewegende Docht ist entweder rund und voll (Stab- oder Büschelbochte), platt bandförmig (Banddochte) oder röhrenförmig (Hohldochte).

a) Volle runde Dochte, lose geflochten oder ungeflochten, lassen nur eine Verbrennung des äußeren Flammenkegels zu, während aus dessen Inneren unverbrannte, qualmende und übel riechende Gase und Dämpfe entweichen, in Folge dessen bei schlechter Beleuchtung viel unnützer Aufwand an Leuchtmaterial stattfindet. Diese Uebelstände nehmen mit der Dicke des Dochtes zu. Solche unvollkommene Lampen finden nur noch untergeordnete Anwendung, entweder aus Gewohnheit (Küchenlampe) oder wo einfache Constructionen möglichst ohne Glastheile geboten sind (Grubenlampen).

In solchen Lampen werden die Dochte in dem Maße, als sie zerstört werden, mittelst eines spitzen Instrumentes ein- oder ausgestört.

b) Banddochte, bandartig gewebt und wohl durch Tränken mit Wachs gesteift, zuerst 1783 von Léger in Paris hergestellt, gestatten einen vollständigeren Zutritt der Luft ins Innere der breiten dünnen Flamme, somit eine vollständigere Verbrennung, haben aber den Uebelstand, daß die dünne Flamme leicht flackert und das Licht nach den Breitseiten weit mehr ausströmen läßt als nach den anderen Seiten, welche Uebelstände mit dem Breiterwerden des Dochtes zunehmen. Da aus diesem Grunde platte Dochte nur für kleinere Lampen zu gebrauchen sind, so kann man sie doch auch für größere dadurch anwendbar machen, daß man sie in einen mehr oder weniger halbkreisförmig gekrümmten Brenner einspannt.

c) Hohle oder Röhrendochte, meist in Gestalt eines gewebten cylindrischen Schlauches, 1789 von Aimé Argand (nicht, wie irrthümlich angegeben wird, von dessen Gehülfen Quinqué) erfunden. Diese Dochte lassen wegen größerer Oberfläche des Umkreises eine gesteigerte Oelzufuhr in einer gewissen Zeit zu, es entstehen mehr brennbare Gase und die Leuchtkraft der Flamme wird erhöht, indem diese größere Gasmenge durch die mögliche Zuführung der Luft sowohl an die Peripherie, als ins Innere der Flamme ohne Rauchbildung verbrennbar wird. Bei einer in freier Luft brennenden Argand'schen Flamme wird aber die Grenze der möglichen Luftzuführung bald erreicht; ist bei zu reichlicher Gasentwicklung, z. B. bei zu weit herausgeschrobenem Dochte, die zuströmende Luftmenge zur Verbrennung des Gases nicht genügend, was wegen Reibung im Brennerrohr namentlich bei der ins Innere zugeführten Luft der Fall ist, so qualmt die Flamme und ist auch sonst zum Flackern geneigt. Dadurch, daß Argand über seinem Brenner mit doppeltem Luftzug einen gläsernen Zugcylinder anbrachte, war eine der hauptsächlichsten Erfindungen für das Beleuchtungswesen gemacht; eine in gewöhnlicher Luft unstät verbrennende, stark rauchende trübe Flamme gab ein höchst intensives Licht, welches wesentlich verstärkt werden kann und 1821 von Fresnel dadurch zur Beleuchtung der Leuchtthürme anwendbar geworden ist, daß man mehrere hohle Dochte concentrisch in einander setzte. Die gewonnene Helligkeit stand indeß nicht im Verhältniß zu den Kosten, namentlich für Oel.

Da die Dochte beim Liegen Feuchtigkeit ($^1/_6$ bis $^1/_5$) aufnehmen und in diesem Zustande die Leuchtstoffe (z. B. Photogen und Petroleum) weniger leicht auffaugen, so empfiehlt es sich, dieselben vor dem Einziehen in die Lampen erst auf dem Ofen zu trocknen, dann einzuziehen und sich rasch mit Brennstoff vollsaugen zu lassen, wo sie dann nicht kohlen und viel besser brennen.

Die Bewegung des Dochtes im Brenner kann auf verschiedene Weise geschehen. Bei Volldochten (z. B. in der Küchen- und Grubenlampe) verrichtet man die erforderlichen Arbeiten mittelst eines Drahtstiftes; platte Dochte befestigt man in einer Klemme (Dochtzange), welche man an einem gebogenen Drahte mit dem Finger auf und nieder schiebt, oder zweckmäßiger mit einer Zahnstange verbindet und diese mittelst eines Getriebes bewegt (Studirlampe), oder der platte Docht wird in einer Dille mit einem Ausschnitte in der vorderen Seite festgehalten, in welchen die Zähne zweier Druckrädchen eingreifen, den Docht gegen die Rückseite klemmen und je nach der Bewegung des Getriebes heben oder senken. Es ist zweckmäßiger, dieses Getriebe unten am Dochte wirken zu lassen (Photogenlampen) als oben (Wormser Lampe), weil durch das Auspressen des Dochtes in letzterem Falle die Oelzuführung geschwächt werden, auch das Getriebe der nahen Flamme zu viel Wärme entziehen kann. Maurel (Dingler's Journ. 174, 424) giebt der Achse der Rädchen etwas Spielraum und drückt dieselben mittelst einer Feder gegen den Docht an, wodurch erreicht wird, daß man Dochte von verschiedener Dicke in demselben Brenner anwenden kann. Hohle Dochte zieht man auf einen an einer Zahnstange befestigten Ring, bindet sie darauf fest oder klemmt sie mittelst eines übergeschobenen Ringes an und bewegt die Zahnstange mittelst eines kleinen Getriebes. Eine besondere Vorrichtung hat man an der Sinumbralampe angebracht, wo ohne Zahnstange der Docht durch Drehen des Zugglashalters bewegt wird.

2) Lampen ohne Docht (Gas-, Dunst-, Dampflampen). Während, wie bereits mehrfach bemerkt, fette, nicht flüchtige Oele, um mit Flamme zu brennen, von einem Docht aufgesogen und an dessen Ende in der Flamme einer solchen Temperatur ausgesetzt werden müssen (wie z. B. Steinkohlen in der Gasretorte), daß sie sich in brennbare Gase zerlegen, so bedürfen leichtflüchtige Oele einer solchen Zersetzung nicht, sondern nur einer Erwärmung, wobei schon brennbare Dämpfe entstehen. Werden solche leichtflüssigen Oele in Lampen mit Docht verwendet, wie dies meist wegen deren einfacherer Construction der Fall, so dient der Docht nur mechanisch als Zuleiter. Man hat aber auch dafür Lampen ganz ohne Docht construirt, wenn es sich darum handelt, in Brennern von beliebiger Weite große, stark leuchtende Flammen zu erzielen. Es findet dabei die Verdampfung des Leuchtstoffes außerhalb der Flamme Statt und der bereits gebildete Dampf tritt in letztere.

Hierher gehören die im Jahre 1834 erfundene Leuchtspirituslampe von Lüdersdorff (S. 1405) und die Steinkohlentheeröllampe von Beale in London, letztere verbessert von Busson-Dumorier, Holiday's Benzollampe, Herzog's Hydrocarbür-Lunar-Gaslampe u. a.

Nicht zu verwechseln mit diesen Constructionen ist das 1826 von Blackadder erfundene Nachtlicht, aus einem Glas- oder Messingschälchen bestehend, durch dessen tiefsten Punkt eine in einem Stöpsel befindliche kurze feine Glasröhre hindurchgeht. Setzt man das Schälchen auf Oel, so steigt dasselbe wie in einem Dochte durch Capillarwirkung in der Glasröhre in die Höhe, läßt sich oben an der Röhre entzünden und zum selbstständigen Fortbrennen bringen.

B. Vorrichtungen zur Luftzuführung (Zugcylinder)*). Nichtflüchtige kohlenstoffärmere Leuchtstoffe (Rüböl, Baumöl ꝛc.) erhalten bei sonst passender Einrichtung der Lampe ohne künstliche Vorrichtungen so viel Luft zugeführt, daß sie ohne schwalgende Flamme brennen. Dabei darf aber die Zersetzung des Fettes durch weiteres Erheben des Dochtes über den Brennerrand eine gewisse Grenze nicht erreichen, sonst tritt nicht genug Luft zu und es findet ein Schwalgen Statt. Soll aus den genannten Leuchtstoffen mittelst einer größeren Flamme eine größere Helligkeit geschafft werden, so bedarf es einer vermehrten Luftzuführung. Dasselbe ist in noch höherem Grade nöthig bei den kohlenstoffreicheren flüchtigen Oelen, welche auch bei kleiner Flamme in gewöhnlicher Luft mit rußender Flamme verbrennen.

Zur Herbeiführung eines künstlichen Luftzuges dienen nun nach Art der Essen Zuggläser, Zugcylinder, von Argand zuerst in Gestalt eines gewöhnlichen Cylinders (Fig. 1168) an seinem Brenner mit doppeltem Luftzug angewendet. Weite und Höhe der Cylinder bedingen die Stärke des Luftzuges. Solche gerade Cylinder (wie man sie noch zuweilen bei Lampen mit Banddochten über der Flamme anbringt, wo dann letztere durch den gerade aufsteigenden Luftzug mitgerissen wird und vor Flackern bewahrt werden soll) entsprechen aber ihrem Zweck nur unvollkommen, die Lampen flackern beim Herumtragen oder zufälligen Bewegen der Luft, der größte Theil der Verbrennungsluft geht an der Flamme vorbei, dieselbe abkühlend, und unnütz an den Cylinderwänden in die Höhe. Bei Argand'schen Brennern angewendet veranlassen die geraden Cylinder eine zu große Luftzuführung durch das Innere des Dochtes und die hohle Flamme, nur ein Theil der Luft ist wirksam, der andere wird unnütz erhitzt und dadurch die Flamme abgekühlt. Es war nun eine wesentliche Verbesserung Lange's, den Cylinder so tief zu stellen, daß derselbe einen Theil des Brenners und die Flamme mit seinem untersten Theile umgiebt und in einiger Höhe über dem Brenner zusammengezogen wird (Fig. 1169). Durch erstere Einrichtung wird die Luftzuführung eine stetigere und die Flamme bleibt beim Umhertragen der Lampe völlig ruhig; die Zusammenziehung des Cylinders bewirkt, daß der Luftstrom unter einem gewissen Winkel in die Flamme tritt, dadurch wirksamer wird und kein Ueberschuß nicht gebrauchter Luft erhitzt zu werden braucht, womit immer eine Abkühlung verbunden ist.

Fig. 1168.



Fig. 1169.

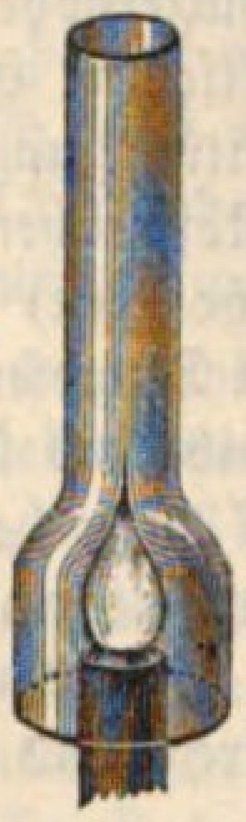


Fig. 1170.



Fig. 1171.



Die zweckmäßigsten und wirksamsten Zuggläser dieser Art sind die von Ruhl und Benkler 1840 angegebenen, welche einen stark zusammengeschnürten Theil (Schulter) besitzen, durch welchen Luft und Flamme in sehr innige Berührung gebracht werden (Fig. 1170). Diese Cylinder sind zuerst von Bammel in Braunschweig mit gutem Erfolge angewendet und werden deshalb zuweilen nach demselben benannt. Bringt man die Schulter des Zugglases in die rechte Stellung gegen eine vorher qualmende lange Flamme, so wird sie sofort kurz und stark leuchtend und man muß häufig an den Lampen diejenige Höhe der Schulter durch passende Stellung des Cylinders ermitteln, in welcher die Verengerung die Flamme zur höchsten Lichtentwicklung zwingt.

Lampen mit Benkler'schen Cylindern geben ein ruhiges, blendend weißes, gleichbleibendes Licht ohne Rauch und Qualm und von stärkerer Leuchtkraft als gewöhnliche Zuggläser.

Während die äußere Luft beim Benkler'schen Cylinder unter einem Winkel, die innere Luft vertical in die Flamme einströmt, so hat man zur innigeren Vermengung der inneren Luft mit den Flammengasen eine Construction (Liverpool-Lampe) erfunden, bei welcher dieselbe horizontal in die Flamme strömt, indem sie von einem über dem Brenner angebrachten verstellbaren Metallscheibchen (Nagel) zurückprallt (Fig. 1171). Hier-

*) Karmarsch, Supplement zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 245.

durch wird die Flamme tulpenartig ausgebaucht und dieser Form entsprechend auch der Cylinder. Eine derartige Einrichtung hat sich bei flüchtigen kohlenstoffreichen Leuchtstoffen (z. B. Camphin und manchem Photogen) wohl bewährt, welche reichlicher verflüchtigt, eine innigere Mischung mit einer größeren Menge Luft verlangen, um dann eine größere, stark leuchtende Flamme zu geben. Die Ausbauchung des Cylinders gestattet einen größeren Luftzutritt.

Bei minder flüchtigem Leuchtmaterial (Rüböl, Solaröl, gereinigtem Petroleum) dagegen giebt der Liverpool-Cylinder eine unstätere, schwerer zu regulirende Flamme, als der Benkler'sche Cylinder. Bei etwas flüchtigeren Brennmaterialien, als Rüböl und Solaröl sind, kann man den Effect des Benkler'schen Cylinders steigern, wenn man über dem Brenner das Metallplättchen der Liverpool-Lampe anbringt (Fig. 1171).

Peclet*) hat die Einflüsse näher ermittelt, welche der Durchmesser des Brenners, das Zugglas hinsichtlich seiner Weite, Länge und Schulterhöhe und die Länge des brennenden Dochtendes, also die Höhe der Flamme bei Hohldochten auf die Lichtentwicklung ausüben.

Um bei flüchtigen, kohlenstoffreichen, leichtqualmenden Leuchtstoffen (Camphin, Photogen) eine innige Mengung von Luft und brennbaren Dämpfen herbeizuführen, bringt man statt des Metallscheibchens über dem mittelst Getriebes *b* (Fig. 1172 u. 1173) zu bewegenden Dochte *c* ein vielfach durchlöchertes kuppelförmiges Blech *a* mit darauf gesetztem ausgebauchten Cylinder *d* an. Je nach der Dochtform ist das Blech kreisrund oder spaltenartig

Fig. 1172.

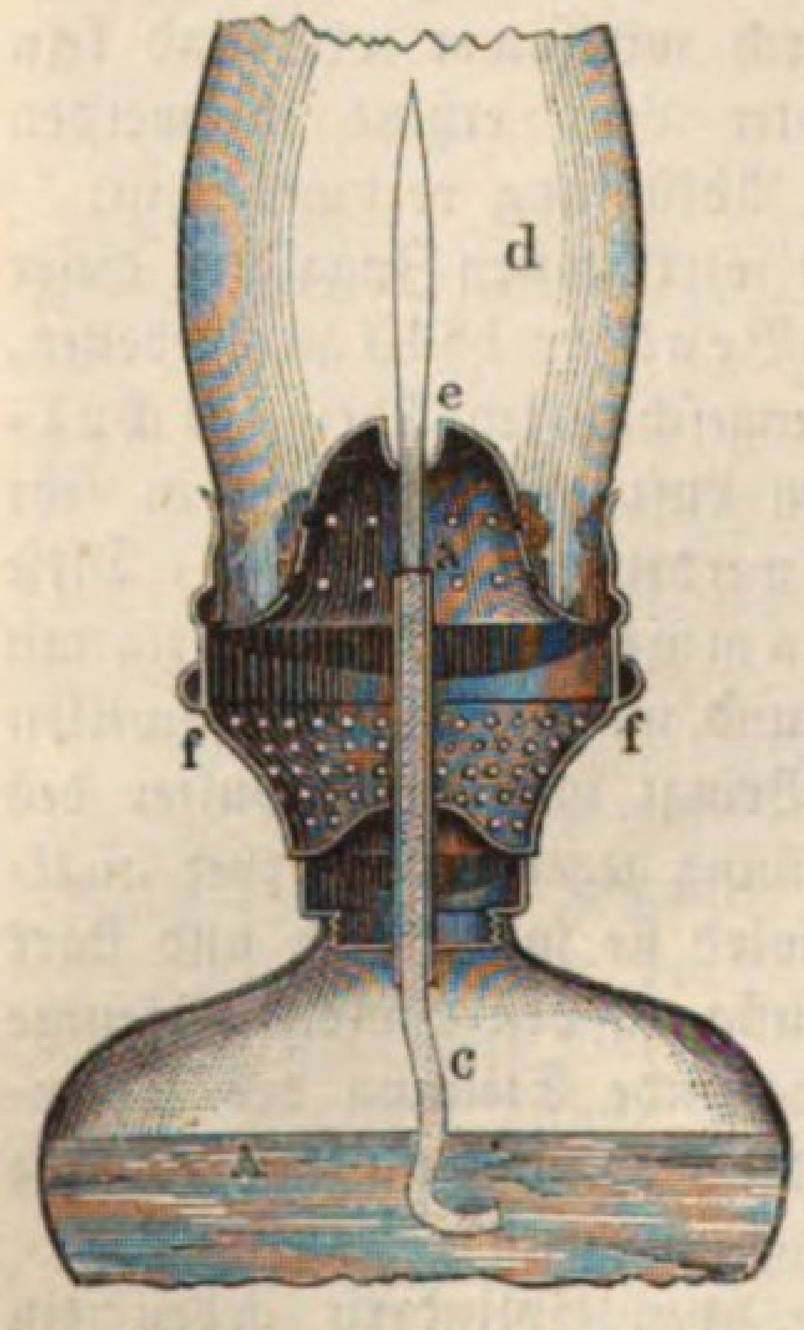
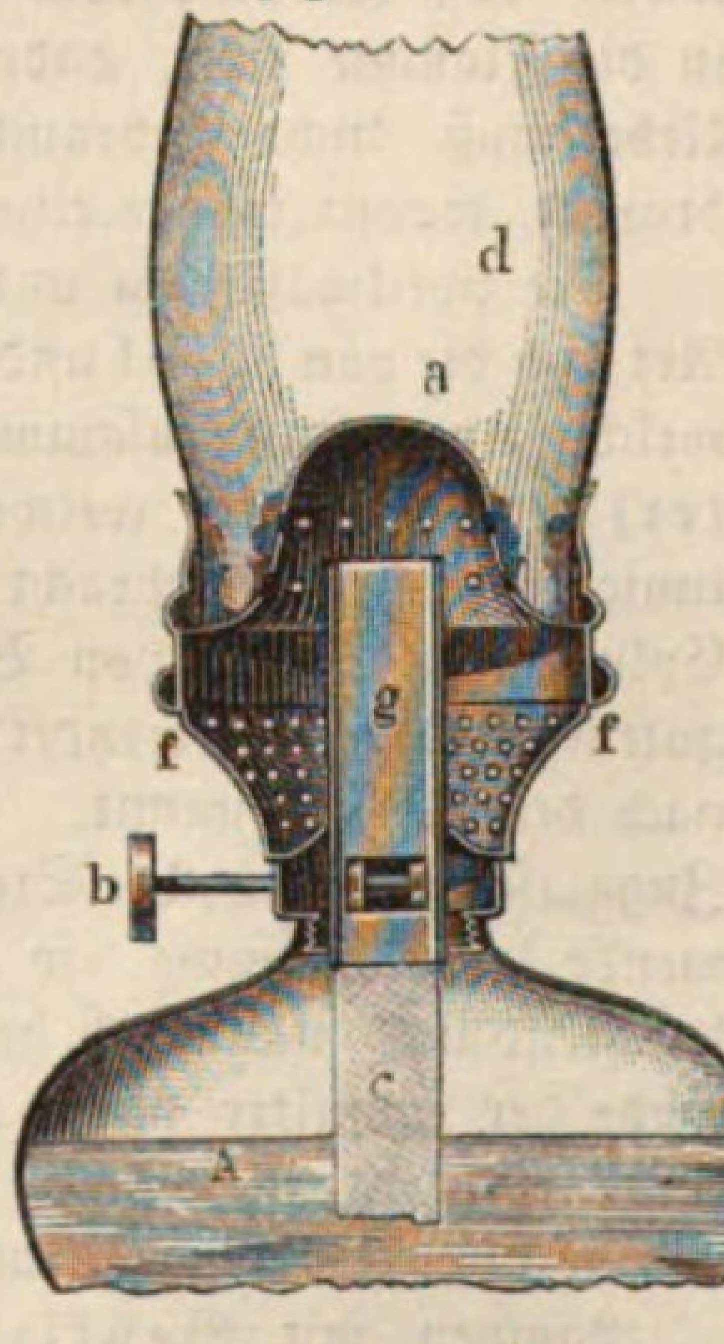


Fig. 1173.



durchbrochen. Durch diese Spalte *e* drängt sich Flamme und Luft und durch die zahlreichen Oeffnungen in der Kuppel *a* gelangt auch noch Luft in vielen Strahlen oberhalb der ersteren zur Flamme. *f* Oeffnungen zum Zutritt der Luft in die Kuppel *a*. *g* Dochthalter.

Es ist empfohlen, um von Oel- und Gasflammen ein möglichst weißes Licht zu erhalten, die Glascylinder blau zu färben (Dingler's Journ. 149, 466). Um das Zerspringen der Cylinder (welches namentlich bei Petroleumlampen leicht eintritt, weil sie den von außen einer ungleichen Abkühlung unterliegenden Cylinder stärker erhitzen) zu verhüten, spaltet oder sprengt man dieselben nach Jobard (Dingler's Journ. 137, 235) der Länge nach auf. Nach einem anderen wirksamen Verfahren umgiebt man den Cylinder mit einem 7 bis 10 Linien weiteren Glascylinder, welcher so auf einem Boden aufsteht, daß von unten her kein bemerkenswerther Luftstrom im Zwischenraum beider Cylinder entsteht, so daß kein kalter Luftzug, wodurch die Cylinder meist springen, an den inneren Cylinder kommt. Die Temperatur des äußeren Cylinders wird nur gering.

Keller's Glascylinder (Polyt. Centralbl. 1853, S. 129), welche die Erwärmung der Verbrennungsluft gestatten, scheinen keinen Eingang gefunden zu haben. Für Petroleumlampen sind Cylinder von Glimmer empfohlen worden.

Bei den Sicherheitslampen, von deren Zweck bereits (S. 141) die Rede, wird der Glascylinder theilweise oder ganz durch einen Drahtcylinder ersetzt.

C. Lage des Oelbehälters. Die Lage des Oelbehälters zum Brenner, welche von der Beschaffenheit des Leuchtstoffes, sowie dem zu erzielenden Lichteffect wesentlich abhängt, hat einen großen Einfluß auf das mehr oder weniger belästigende Schattenwerfen der Lampe.

a) Bei seitlicher Lage in demselben Niveau befindet sich der ganze Raum hinter und auch wohl unter dem Oelbehälter im Schatten (Antik-, Küchen-, Gruben-, Studir- oder Kastenlampe), fällt aber mehr nach der Decke hin und belästigt deshalb weniger, wenn das Oelgefäß sich zwar seitlich, aber über dem Niveau des Brenners befindet (Sturzflasch- oder Flaschenlampe). Durch Anbringung eines Schirmes, außerhalb dessen man die Sturzflasche legt, wird das Schattenwerfen sehr vermindert.

Bei Leuchtstoffen von minderer Flüchtigkeit, namentlich bei Rüböl, kommt eine derartige Lage des Oelbehälters vor.

b) Befindet sich das Oelgefäß unterhalb des Brenners, so fällt rings um die Lampe herum auf den Tisch Schatten, dessen Stärke man theils durch Schirme, theils durch Herstellung des Oelgefäßes aus Glas, theils durch dessen Gestalt (Cylinder statt Kugel oder elliptischer Gefäße) und durch höhere oder tiefere Lage mildert und nahezu unschädlich machen kann.

Diese Lage des Oelbehälters kommt bei flüchtigeren Leuchtstoffen (Camphin, Photogen, Petroleum, Solaröl), welche vom Docht leicht aufgesogen werden, vor, aber auch bei nichtflüchtigen (Rüböl), wo dann aber mittelst besonderer Vorrichtung das Oel zum Docht gehoben werden muß (Drucklampen). Bei Lampen der letzteren Art (Uhrlampen, Moderateurlampen ꝛc.) befindet sich der Oelbehälter in deren Fuß, wodurch dieselben einen sehr gesicherten Stand erhalten und gar keinen Schatten werfen.

c) Der Oelbehälter befindet sich rings um den Brenner in Gestalt eines flachen, nach innen keilförmigen Ringes, wobei indeß rings um die Lampe herum unmittelbar hinter dem Kranz ein ringförmiger kurzer Kernschatten

*) Karmarsch-Heeren, Techn. Wörterb. 1856, Bd. 2, S. 542.

entsteht, welcher in weiterer Entfernung von der Lampe kaum sichtbar ist (Kranz-, Astral- und Sinumbralampe). Solche Lampen eignen sich besser als Hängelampen wie als Stehlampen, wegen hoher Lage des durch Oel und eine Kuppel beschwerten Kranzes, dessen Gewicht ziemlich weit aus der Lampe gelegen ist.

Lampenconstructionen hinsichtlich der Einrichtung des Oelbehälters behuf der Oelzuführung zum Brenner. Eine gleichmäßige Helligkeit der Flamme wird nur dann erzielt, wenn das Niveau des Oels im Brenner stets gleich bleibt, mag dasselbe, wie bei fetten Oelen, sich nur in geringer (S. 1404), oder wie bei flüchtigen Oelen sich in größerer Entfernung unter der Brennermündung befinden. Mit dem allmäligen Sinken des Oelniveaus vieler Lampen wird die in gleicher Zeit durch den Docht aufsteigende Oelmenge geringer, die Leuchtkraft der minder großen Flamme nimmt ab und durch Verkohlung des Dochtes entstehen Schnuppen, welche zu einer gelben qualmigen Flamme Anlaß geben.

Hinsichtlich der Zuführungsweise des Oels aus dem Oelbehälter zum Docht lassen sich — die dochtlosen Lampen nicht berücksichtigt — folgende hauptsächliche Lampenarten unterscheiden:

1) Sauglampen, in welchen der Docht vermöge Capillarwirkung das Oel aus einem tieferen Niveau zur Flamme auffaugt.

a) Bei nichtflüchtigen Leuchtstoffen legt man das Oelgefäß seitlich und gewöhnlich in solche Höhe, daß das Oelniveau darin dem erforderlichen Oelstand im Brenner entspricht (S. 1412). Letzteres sinkt dann um so langsamer, je flacher der Oelbehälter im Verhältniß zu seiner Höhe. In dieser Beziehung haben die Kranzlampen (S. 1413), sowie auch des minderen Schattenwerfens wegen Vorzüge vor der Antik-, Küchen- und Studirlampe. Die Harzer Grubenlampen haben auch einen sehr flachen Oelbehälter. Bei dem gewöhnlichen Nachtlicht, welches in einem dichthaltenden Kartenblättchen besteht, das man auf einem Schwimmer auf Oel setzt, bleibt zwar das Oelniveau im Verhältniß zum Dochtende constant, aber man erhält nur ein spärliches Licht, welches hauptsächlich die Decke erhellt und sonst viel Schatten wirft, weshalb dasselbe auch seiner schwierigen Transportirbarkeit wegen auf eine Construction in größeren Dimensionen nicht eingerichtet ist.

Von den Sauglampen dieser Art ist es nur die Sturzflaschlampe (S. 1412), welche nahezu einen gleichen Oelspiegel erhält, ohne die Schattenseiten des Nachtlichtes zu zeigen. Dieselbe hat die später näher zu beschreibende Einrichtung, daß aus einem höher als der Brenner stehenden Gefäße vermöge des Luftdruckes zeitweilig so viel Oel in den Brenner gelangt, als verzehrt ist. Zwar sinkt in diesen kurzen Zeitabschnitten der Oelspiegel auch immer etwas, aber so unmerklich, daß dieser Einfluß ein verschwindender ist.

b) Flüchtige Leuchtstoffe (Camphin, Photogen, Petroleum, Solaröl) gestatten das Anbringen des gläsernen Oelbehälters unterhalb des Brenners (S. 1412) und giebt man dem Behälter, damit der Oelspiegel nicht zu rasch sinkt, lieber eine elliptische als runde Gestalt. Die nach diesem Principe auch für Rüböl früher construirte Wormser Lampe mit plattem Dochte, Zugglas darüber und kugelförmigem Oelbehälter hat keine dauernde Anwendung gefunden, weil Rüböl den in dem kugeligen Gefäße rascher sinkenden Oelspiegel weit weniger verträgt, als die flüchtigen Leuchtöle. Zudem wirft der Oelbehälter, auch wenn er von Glas ist, störenden Schatten rings um die Lampe auf den Tisch. Zuweilen findet man diese Construction noch bei kleinen Küchenlampen mit rundem vollen Docht, um ein Uebergießen von Oel zu vermeiden, sowie bei Schwebelampen mit plattem Docht zur Beleuchtung von Hausfluren 2c.

2) Drucklampen, bei welchen das im Fuße der Lampe befindliche nicht flüchtige Oel mittelst einer mechanischen oder hydraulischen Vorrichtung continuirlich in kleinen Mengen emporgehoben wird. Für flüchtige Oele (S. 1404) bedarf diese Construction einer Abänderung, welche sich sonst noch empfiehlt durch Schattenlosigkeit (S. 1412), sicheren Stand in Folge des tiefer gelegten Schwerpunktes und geschmackvollere Ausstattung.

Je nach dem angewendeten Motor zur Emporhebung des Oels unterscheidet man:

a) Hydrostatische Lampen, in denen nach dem Princip der communicirenden Röhren das Oel in dem einen Schenkel durch eine specifisch schwerere Flüssigkeit im anderen Schenkel emporgedrückt wird. Dazu wandten an: Keir (1787) Salzwasser, Edelcrantz (1803) Quecksilber, Lange (1804) Syrup, Verzy (1810) Honig, Syrup oder Quecksilber, Thilorier (1825) Zinkvitriollösung, Morel (1828) Chlorcalciumlösung.

b) Aerostatische Lampen, nach Art des Heronsballes durch comprimirte Luft auf das Oel wirkend, z. B. die Lampen von Girard (1803), Leroy (1816), Allard (1827), Parker (1822), Careau, Crivelli u. A.

c) Pumplampen, worin die Hebung des Oels durch eine zeitweilig mit der Hand bewegte Druckpumpe geschieht.

Alle diese älteren Lampenconstructionen*) sind wegen mannigfacher Mängel nicht mehr in Anwendung und hauptsächlich verdrängt durch

d) Mechanische Lampen. Der Grund dazu wurde gelegt in

α) der Uhrlampe, von Carcel um 1800 erfunden. Durch die Kraft einer in einem Gehäuse eingeschlossenen Feder wird ein Räderwerk (Uhrwerk) bewegt, welches eine Pumpe mit Kolben und Stiefel treibt. Diese führt der Flamme das Oel im Ueberschuß zu, welches dann wieder in den Fuß zurückfließt, so daß das Oelniveau im Brenner stets gleich bleibt, das zurückfließende Oel etwas vorgewärmt wird und der Docht von Kohleabsatz befreit bleibt. Trotz dieser Vollkommenheiten blieb diese Lampe hauptsächlich wegen des Uhr-

*) Karmarsch u. Heeren, Techn. Wörterbuch 1856, Bd. II., S. 548; Wagner's Technologie 1864, Bd. 5, S. 542.

werks kostspielig und complicirt und sie ist meist verdrängt durch

β) die Feder- oder Kolbenlampe, bei welcher eine Feder ohne Uhrwerk unmittelbar auf die Pumpvorrichtung wirkt. Schon früher sind Kolbenlampen (statische Lampen), z. B. von Leroy (1816), Farey (1825) in der Weise construirt, daß man das Oel aus einem Behälter durch das Gewicht eines darin allmälig niedersinkenden Kolbens zum Docht auftrieb; auch ließen schon Spooner (1813), Portefais (1817) u. A. auf den Kolben eine Feder drücken, aber bei allen diesen Vorrichtungen ließ sich der Oelzufluß nicht reguliren und wurde mit der ungleichmäßig wirkenden Kraft der gespannten Feder veränderlich, was Carcel durch Einschaltung des als Regulator dienenden Uhrwerkes vermied.

1836 erfand nun Franchet (Dingler's Journ. 136, 93) für nicht flüchtige, fette Oele eine durch Einfachheit, größere Wohlfeilheit, Dauerhaftigkeit und Bequemlichkeit sich vor den vorhergehenden auszeichnende Lampe (Moderateurlampe), bei welcher eine Feder auf eine gleichzeitig als Kolben und Ventil wirkende, die ganze Weite des Oelbehälters einnehmende Lederklappe drückt. Diese preßt das Oel in der Steigröhre in die Höhe, deren Oeffnung durch einen Stift (Moderateur) mit abnehmender Spannung der Feder sich vergrößert und mit zunehmender sich verengt, wodurch die Oelzufuhr zum Dochte stets gleichmäßig erhalten wird. Die nähere Einrichtung dieser jetzt allgemein gebräuchlichen Lampe wird später angegeben werden.

Soll die Lampe für flüchtige Oele, z. B. Solaröl, benutzt werden, so muß nahe am oberen Ende des äußeren Brennerrohres seitwärts ein Loch angebracht werden, durch welches der Oelüberschuß abläuft, bevor das Oel den brennenden Theil des Dochtes erreicht, weil sonst die Lampe erlöschen würde (S. 1404). Mit fettem Oele schon gebrauchte Kolbenlampen eignen sich nicht für Solaröl, weil dessen Auffaugung durch den Docht bei dem geringsten Fettrückstand am Kolben ꝛc. behindert wird.

Lampenschirme, Reflectoren ꝛc. Das Licht der Lampenflammen muß häufig auf die verschiedenste Weise benutzt werden. Bald will man dessen grelle Wirkung mildern, bald auf einen größeren Umkreis verbreiten, bald auf einen engen Raum concentriren, bald soll das Licht in einer Richtung auf große Entfernung hin entsandt, oft von bestimmten Stellen abgehalten werden u. dgl. m. Zu diesem Zwecke sind an den Lampen noch besondere Vorrichtungen anzubringen.

Für die gewöhnliche Zimmerbeleuchtung wendet man zur Milderung des grellen Flammenlichtes mattgeschliffene gläserne oder aus Milchglas (Bd. II. S. 1408) bestehende Kugeln, Kuppeln oder tulpenförmige Glocken an, welche, von dem blendenden Flammenlicht innen getroffen, einen Theil der Strahlen durchlassen, einen anderen reflectiren, um an einer anderen Stelle durchgelassen zu werden, dann die durchgelassenen Strahlen nach allen Richtungen aussenden, welche sich vielfach kreuzen und deshalb nur kurze, kaum bemerkbare Schlagschatten werfen. Um das nach oben hin ausstrahlende Licht der Flamme nach unten zu reflectiren, bringt man über derselben, mag sie mit einer Kuppel umgeben sein oder nicht, flach conische Blechschirme an, deren innere Wand gegen die Verschluckung von Licht metallisch glänzend oder mattweiß angestrichen ist. Maurel (Dingler's Journ. 174, 424) giebt bei Petroleumlampen zur gleichförmigeren Lichtvertheilung seinem Schirm oben einen Rand von mattem Glimmer, wodurch dieser Theil nicht allein unverbrennlich, sondern dadurch auch eine hinreichende Helligkeit des ganzen Zimmers bei starker Beleuchtung des der Lampe zunächst gelegenen Raumes vermittelt wird.

Wandlampen bedürfen parabolisch geformter Reflectoren, welche die zerstreuten Strahlen, die gewisse Stellen ganz unnütz beleuchten, sammeln und in paralleler Richtung nach den stärker zu beleuchtenden Punkten lenken sollen. Diese Reflectoren bestehen entweder aus innen polirten parabolisch geformten Metallblechen oder flachen Kugelsegmenten aus Metallblech oder aus kleinen Stückchen ebener Glasspiegel, ungefähr nach der Parabelfläche zusammengesetzt. Complicirter sind die Vorrichtungen für Leuchtthürme.

Beispiele für gebräuchliche Lampenconstructionen. Die Auswahl einer Lampe hängt davon ab, ob es nur einer schwachen Beleuchtung bedarf, welche eine wohlfeile Lampenconstruction und geringen Oelverbrauch bei einem vollen oder platten Docht zuläßt (Küchen-, Gruben-, Studirlampe), oder ob größere Helligkeit erzielt werden soll, welche aber einen größeren Oelverbrauch in einer gewissen Zeit erfordert (Lampen mit Argand'schem Brenner). Erwachsen gleich in ersterem Falle für die Beleuchtung geringere Kosten, so kommt das Licht, auf die Helligkeit bezogen, dabei doch theurer wegen der unvollkommenen Verbrennung. Je schöneres, d. h. weißeres Licht von möglichst gleichbleibender Helligkeit ohne Rauchbildung und je mehr Licht aus einer gewissen Menge Brennstoff erfolgt, um so vollkommener ist die damit gespeiste Lampe. Die Menge des Lichtes ist ein Product aus der Helligkeit (Lichtstärke) und dem Zeitraume, während dessen dieselbe gedauert hat, dagegen versteht man unter Leuchtkraft die verhältnißmäßige Lichtmenge, welche aus einem gegebenen Gewicht Brennstoff erfolgt. Die Leuchtkraft nimmt bei gleichem Brennstoffconsum und gleicher Verbrennungszeit mit der Helligkeit, bei gleichem Brennstoffconsum und gleicher Helligkeit mit der Brennzeit und bei gleicher Helligkeit und gleicher Brennzeit mit abnehmendem Brennstoffconsum zu und als Maß dafür dient der Quotient, welcher entsteht, wenn man das Product aus Helligkeit und Brennzeit durch den Brennstoffconsum dividirt, wie am Ende dieses Capitels noch weiter ausgeführt werden wird.

Im Nachstehenden sollen einige der gebräuchlichsten Lampenconstructionen angegeben werden.

A. Sauglampen. Dieselben haben einen verschiedenen Werth je nach der Beschaffenheit des Dochtes (voll, platt oder röhrenförmig), dem mehr oder weniger sinkenden Oelniveau, dem Schattenwerfen u. dgl.

1) Sauglampen für fette, nicht flüchtige Oele.

a) Lampen mit rundem vollen Docht (S. 1407). Hierher gehören: Küchenlampe (Fig. 1174) von Blech, eine der unvollkommensten Lampen wegen ihres vollen Dochtes, starken Schattenwerfens bei der geringen Entfernung des Schnabels *a* von Oelgefäß *b* und merklichen Sinkens des Oelniveaus; diese Lampenform ist auch in manchen Bergwerksgegenden angewendet. — Nicht minder unzweckmäßig ist die Einrichtung der zinnernen, messingenen oder blechernen Küchenlampe, bei welcher von dem weniger hohen Oelgefäß ein den Docht enthaltender längerer gekrümmter hohler Arm (Schnabel) ausgeht. Dadurch, daß letzterer den Abstand von Oelbehälter und Flamme vergrößert, vermindert sich allerdings das Schattenwerfen etwas gegen die vorige Construction. — Küchenlampen mit kugelförmigem Oelgefäß von Blech, welches seitlich eine verschließbare Oeffnung zum Eingießen des Oels und am obersten Punkt den Brenner mit vollem Docht hat (Katzenkopflampe), lassen zwar weniger ein Verschütten von Oel zu, werfen aber starken Schatten nach unten rings herum und bei dem rasch sinkenden Oelniveau und der Lage des Oelbehälters unter dem Brenner verliert der Docht alsbald sein Aufsaugungsvermögen und die Flamme verkleinert sich unter Verkohlung des Dochtes. — Vorzüge vor den vorhergehenden Lampen hat wegen seiner flacheren Form und des dabei weniger rasch sinkenden Oelspiegels das Harzer Grubenöllicht (Fig. 1175) von Eisen oder Messing, wirft aber sehr bedeutenden Schatten nach unten und nach hinten, was indeß seinem Zwecke nicht hinderlich ist. *a* Schraube mit rundem Knopf zum Verschluß der Oeffnung zum Eingießen des Oels. Der Knopf ist horizontal und von dem dadurch entstandenen Canal ab nach unten vertical durchbohrt, damit Luft auf das Oelniveau drücken und dadurch Oel nachdringen kann, wenn solches im Dochte der Dülle *b* verzehrt ist. *c* Haken zum Tragen und Einschlagen des Lichtes in Holz, Gesteinsritzen ꝛc. Soll mittelst dieser Lampe größere Helligkeit erzielt werden, so läßt man den Deckel ganz davon weg, legt in die Schnauze einen dickeren Docht und versieht die Lampe mit einem Klumpen Unschlitt, welches dann nach Bedürfniß abschmilzt (Harzer Unschlitt- oder Inseltlicht). In dieser Form nähert sich die Lampe den Antiklampen, flach schalenförmigen, meist schön geformten und verzierten Gefäßen von Thon oder Bronze, zur Aufnahme des Dochtes nach vorn schnabelförmig zusammengezogen, oben wohl mit einem Deckel und hinten mit einem Henk zum Anfassen versehen.

Fig. 1174.



Fig. 1175.



Sämmtliche Lampen besitzen keine besondere Vorrichtung zum Bewegen des Dochtes, sondern dieselbe geschieht mittelst eines spitzen Drahtes (z. B. *d* in Fig. 1175); sie haben keine Zugregulirung und werfen viel Schatten.

b) Lampen mit plattem Docht (S. 1407). Dieselben gestatten zwar eine vollkommnere Verbrennung des Oels, als solche mit rundem Dochte, lassen aber ein allmäliges Sinken des Oelniveaus zu und werfen noch viel Schatten, indem der Oelbehälter bald unterhalb, bald seitlich vom Brenner liegt. Die Bewegung des Dochtes mittelst eines Mechanismus gestattet eine bessere Regulirung der Flamme; Zugcylinder machen die Flamme stetiger. Einrichtungen dieser Art finden sich an Flur- und Studirlampen.

An einer solchen Flurlampe (Fig. 1176 u. 1177) nach Bolley bezeichnet *m* das blecherne Oelgefäß, im Bügel *o* und *n* schwebend. *c* Dülle in dem Gehäuse *d*, welches sich in eine passende Oeffnung von *m* einsenken läßt. Die Dülle hat einen Ausschnitt, durch welchen die Zähne zweier Getriebrädchen *e*, mittelst des Knopfes *a* zu drehen, in den Docht greifen, ihn gegen die Rückseite klemmen und beim Drehen von *a* bewegen. Von ähnlicher Einrichtung ist die früher einmal in Anwendung gewesene Wormser Lampe (S. 1414), mit kugelförmigem Oelbehälter von Glas,

Fig. 1176.

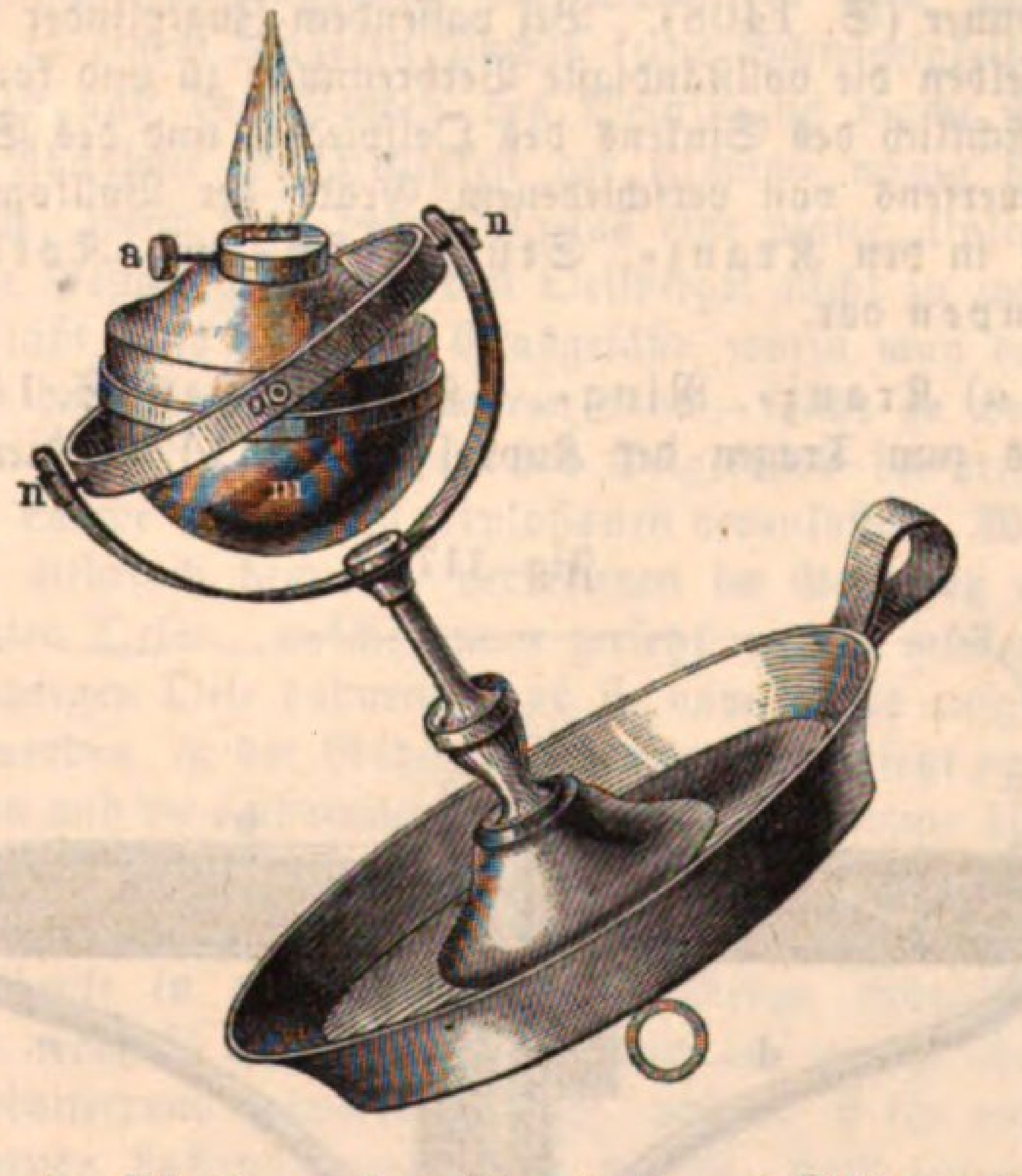
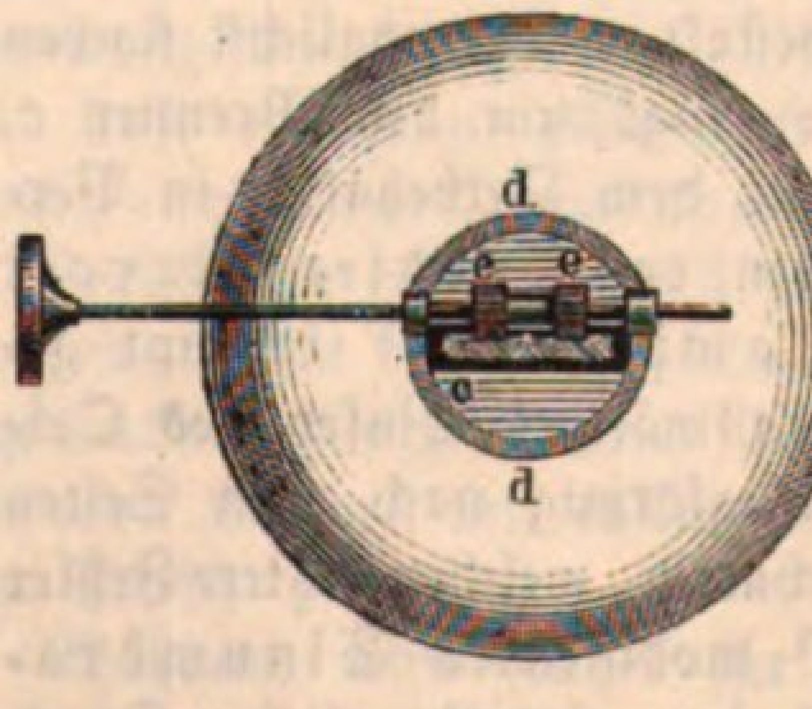
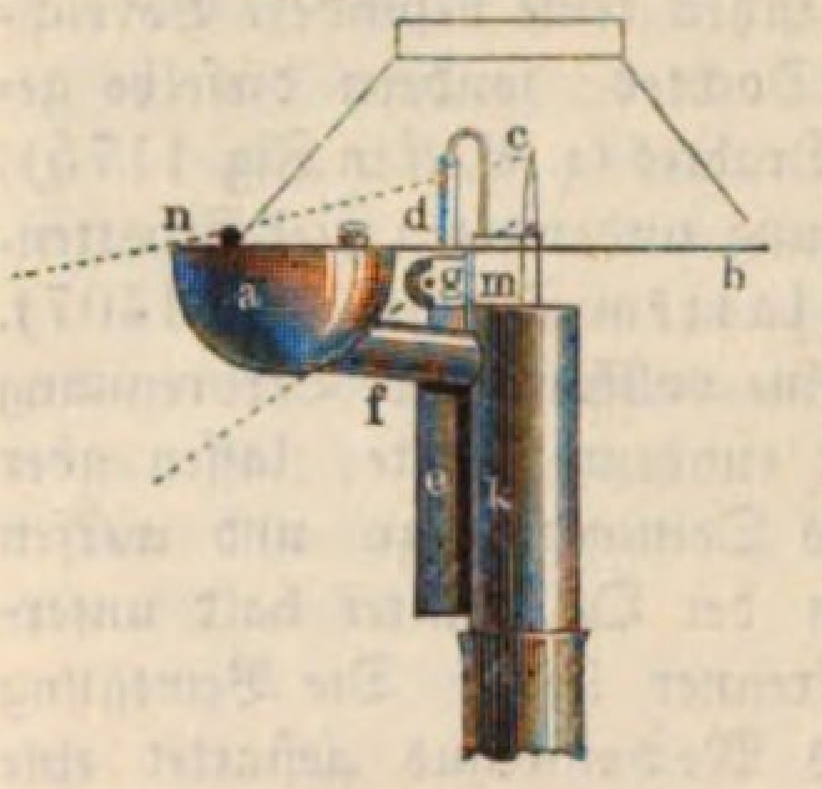


Fig. 1177.



unvollkommen wegen rasch sinkenden Oelniveaus und starken Schattenwerfens nach unten. Die Dochtbewegung oben am Docht empfiehlt sich weniger, als eine solche am unteren Ende (S. 1408), wie sie bei der Kasten- oder Studirlampe (Fig. 1178 u. S. 1412) gebräuchlich ist, welche starken Schatten nur nach hinten wirft und vermöge des in einem Gelenke *n* am Oelbehälter *a* aufklappbaren Blechschirmes *b* oder einer Milchglaskuppel die Reflexion des Lichtes nach unten gestattet. Den Oelbehälter macht man möglichst flach. Der Docht wird in einer Klemme befestigt, welche mittelst des Drahtes *c* mit der Zahnstange *d* verbunden ist, in die ein Getriebe *g* eingreift. Zahnstange und Dochthalter *c* befinden sich in einem entsprechenden Gehäuse *e*; durch die Röhre *f* gelangt das Oel aus dem Behälter *a* in den mit Gehäuse *k* umgebenen Brenner *m*.

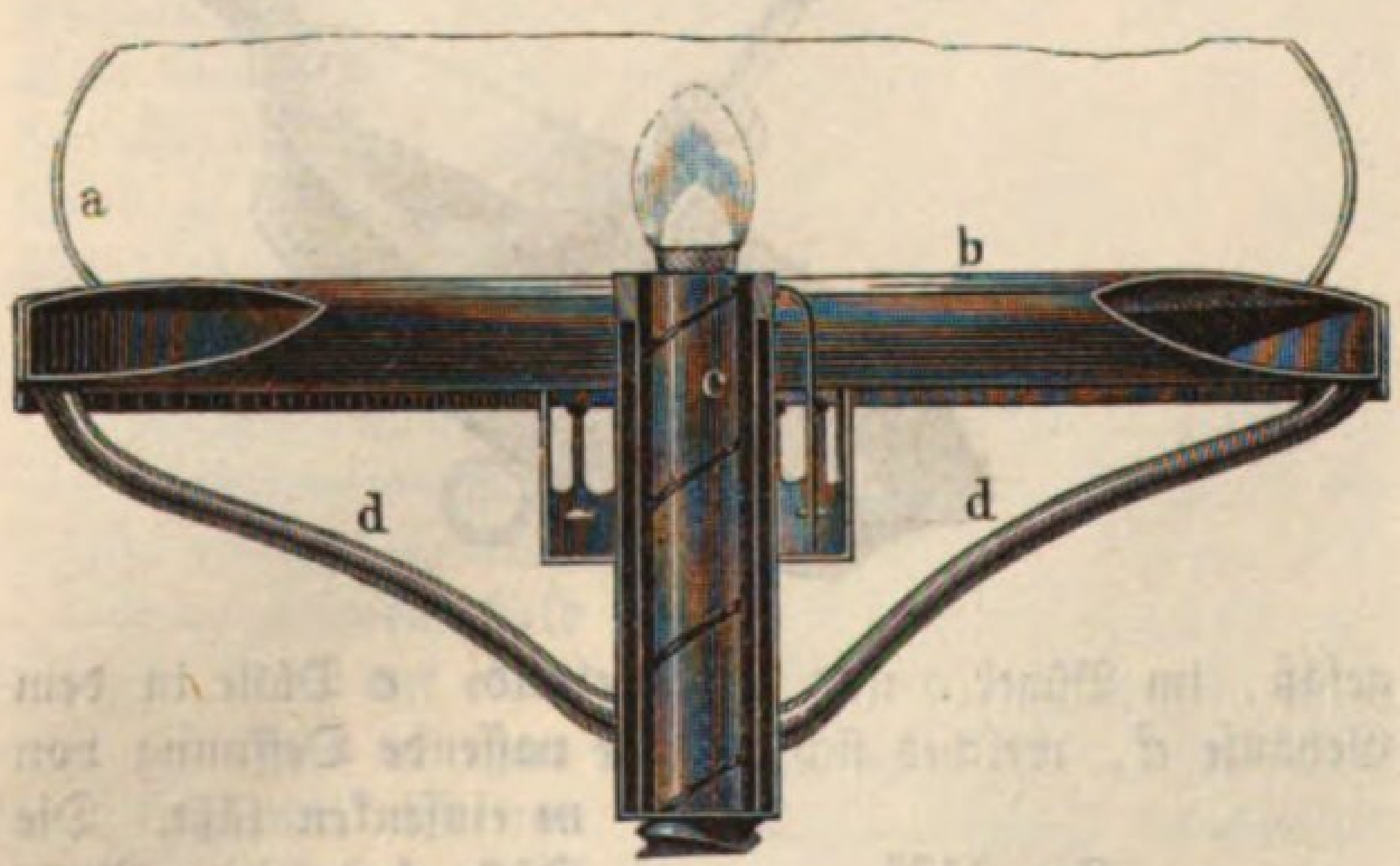
Fig. 1178.



c) Lampen mit Hohldocht oder Argand'schem Brenner (S. 1408). Bei passendem Zugcylinder lassen dieselben die vollständigste Verbrennung zu und kommen hinsichtlich des Sinkens des Oelspiegels und des Schattenwerfens von verschiedenem Grade der Vollkommenheit in den Kranz-, Sturzflasch- und Kolbenlampen vor.

α) Kranz-, Ring-, Astrallampen (S. 1413). Das zum Tragen der Kuppel *a* (Fig. 1179) dienende

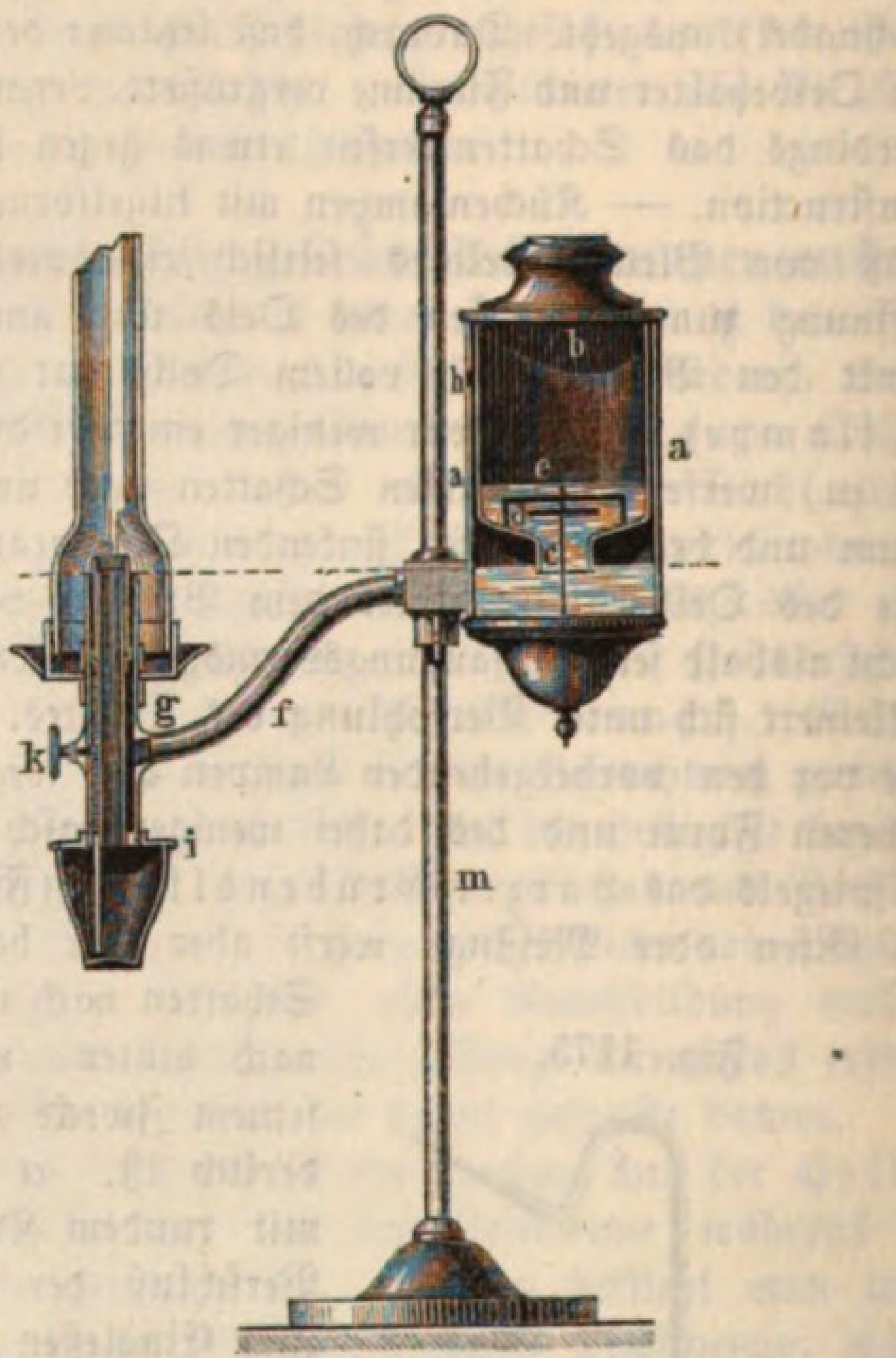
Fig 1179.



Oelgefäß befindet sich in Gestalt eines möglichst flachen Ringes *b* in gleicher Höhe rings um den Brenner *c*, welcher durch Röhren *d* mit dem Oelbehälter in Verbindung steht. Solche Lampen, von Bordier-Marcet unter dem Namen Astrallampen 1809 bekannt gegeben, zeigen ein nur ganz allmäliges Sinken des Oelniveaus und werfen einen ringförmig nach allen Seiten sich wenig ausbreitenden Schatten, welcher letztere Fehler in der von Parker 1819 modificirten Sinumbralampe (sine umbra) durch einen eigenthümlichen Querschnitt des Kranzes in Gestalt eines flachen Keils mit der Schneide nach der Flamme zu (Fig. 1179), ferner durch tieferes Herabgehenlassen des Schirmes vermieden ist. Die Bewegung des Dochtes geschieht entweder mittelst Zahnstange und Getriebe, oder mittelst eines besonderen Mechanismus durch Drehen des Zugglasdochthalters.

β) Sturzflasch-, Schiebe-, auch wohl Studirlampe genannt (S. 1413). Diese Construction unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß sie die Erhaltung eines möglichst gleichmäßigen Oelniveaus während der ganzen Dauer der Verbrennung anstrebt und auch nahezu gestattet. Der Oelbehälter steht seitlich, aber über dem Brenner und wird dessen Schatten dadurch nach oben hin geworfen, wo er wenig genirt. Durch weiteres Herabgehenlassen der Kuppel kann das Schattenwerfen noch vermindert werden. Der Oelbehälter *a* (Fig. 1180), ein oben offener Cylinder,

Fig. 1180.



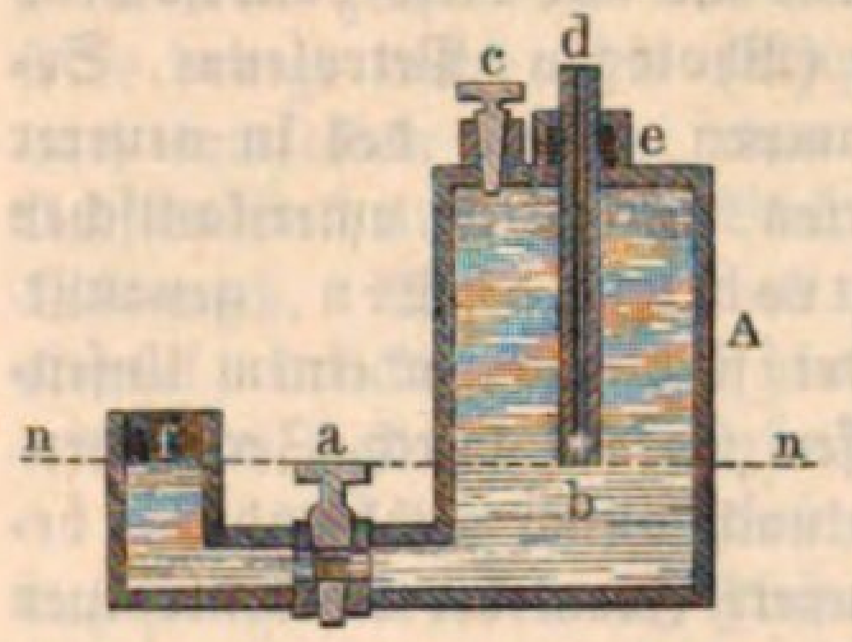
nimmt einen oben geschlossenen und unten mit einer zusammengezogenen Oeffnung versehenen Cylinder *b* (Sturzflasche) auf, welche durch eine an dem Draht *c* befindliche Scheibe *d* geschlossen werden kann. Der Bügel *e* dient zur Leitung des Drahtes *c*. Wird nun die Sturzflasche *b* aus dem Mantel *a* genommen, umgekehrt, durch die Ventilöffnung mit Oel gefüllt, das Ventil angezogen, die Flasche, letzteres nach unten, wieder in das Gefäß *a* eingesetzt, so tritt der Draht *c* bei hinreichender Länge auf den Boden von *a* auf, das Ventil hebt sich, es fließt, unter Zutritt von Luft durch die Oeffnung *h* im Mantel *a*, Oel aus und gelangt durch die Röhre *f* in den Dochtraum *g*, welcher mit seinem oberen offenen Ende nur wenig über der Ausflußöffnung des Oelkastens *a* steht. Ist das Oel bis oben hin in *g* gedrungen, so steht dasselbe nach dem Gesetze der communicirenden Röhren in *a* so hoch, daß

es eben die Oeffnung der Sturzflasche *b* versperrt, und dringt nicht weiter nach, da Gleichgewicht vorhanden. Sinkt nun durch Verbrennen von Oel im Brenner der Spiegel in *g* so weit, daß die Oeffnung von *b* frei wird, so fließt wieder ein Theil Oel zum Ersatz des verbrannten aus, indem gleichzeitig durch die Oeffnung *h* im Mantel *a* ein gleiches Volum Luft in die Sturzflasche *b* gelangt, wodurch der Oelspiegel in *g* wieder steigt, bis sich die Mündung von *b* abermals verschließt u. s. f. Auch bei dieser Einrichtung variirt der Oelspiegel etwas, aber in so engen Grenzen, daß dies auf die Gleichmäßigkeit des Lichtes wenig Einfluß ausübt. Wegen der Expansibilität der Luft und der Consistenz und des Druckes des Oels, welcher von der Luft zu überwinden ist, tritt diese in großen Blasen in Pausen von ein bis mehreren Minuten in den Oelkasten und während einer jeden solchen Pause sinkt das Niveau etwas. Man hat deshalb solche Lampe auch *Lampen mit intermittirendem Niveau* genannt. Das am unteren Ende der Dochthülse angeschraubte, mit Luftlöchern versehene Gefäß *i* nimmt das am Docht überfließende Oel auf und muß von Zeit zu Zeit ausgegossen werden; die durch die Luftlöcher in *i* einziehende Luft gelangt ins Innere der Flamme, während die zur Außenfläche derselben tretende ihren Weg durch Oeffnungen im Zugcylinderring nimmt; *k* Handhabe zum Stellen des Dochtes. Die Lampe ist an einem Stativ *m* verstellbar und tragbar, mit Zugcylinder versehen, welcher in einem Ringe steht, den man an der eng anschließenden Dochthülse auf und nieder schieben kann. Eine Kuppel von Milchglas über dem Brenner hat ihre Auflagerung auf einem am Zuführungsrohr *f* befestigten ringförmigen Träger. Derartige Lampen zeigen außer dem bereits berührten Schattenwerfen den Uebelstand, daß sie bei schiefer Stellung oder auch, wenn sich der Oelbehälter erwärmt (z. B. beim Transport der Lampe aus einem kälteren in ein wärmeres Zimmer), oder der Luftdruck abnimmt (Fallen des Barometers), überfließen.

Man hat diese Sturzflaschlampen auch als *Wandlampen* mit Reflectoren vorgerichtet (Bolley, Beleuchtungswesen 1862, S. 146) und behuf geringeren Schattenwerfens ist wohl ein *ringförmiges Oelgefäß* über den flach conischen Lampenschirm gelegt, welches mit einem vertical daran befestigten, als Sturzflasche dienenden Rohr versehen ist. Letzteres steckt man in einen durch den Schirm hindurchgehenden und mit dem zum Brenner führenden Oelzuführungsrohr verbundenen cylindrischen Mantel. Damit beim Herausziehen des Sturzflaschrohres aus dem Mantel behuf des Füllens kein Oel ausfließt, läßt sich die Mündung des ersteren mittelst eines an einer Schiebstange befindlichen Stöpsels schließen (Bolley l. c. S. 147).

Mariotte hat die bewegliche Sturzflasche durch eine feststehende (Fig. 1181) ersetzt, welche leichteres und reinlicheres Füllen mit Oel zuläßt. Bei geschlossenem Hahne *a* füllt man die Flasche *b* durch die Oeffnung *c* mit Oel, schließt letztere durch einen Stöpsel luftdicht und schiebt die offene Röhre *d* luftdicht in einer Stopfbüchse *e* so weit nieder, daß ihre untere Mündung ein klein wenig unter der Brennermündung liegt. Oeffnet man nun den Hahn *a*, so fließt das Oel aus *b* in den Brenner *f* ab und es sinkt das Oelniveau in der Röhre *d* bis zur unteren Mündung. Wird nun im Brenner Oel consumirt, so wird dieser Verbrauch sogleich aus der Flasche *b* ersetzt und es tritt an die Stelle des dem Brenner zufließenden Oels Luft blasenweise durch *d* ein. Durch Auf- und Abschieben des Rohres *d* läßt sich der Zufluß des Oels zum Brenner reguliren.

Fig. 1181.



2) *Sauglampen für flüchtige Oele.* Dieselben haben den Oelbehälter von Glas, Porzellan, Blech ꝛc. seltener seitlich als gewöhnlich unter dem Brenner und zwar tiefer als gewöhnliche Oellampen. Der Abstand zwischen Brennerrand und Oelniveau wächst mit der Flüchtigkeit des Oels, damit sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erwärmt, weil sonst leicht Explosionen entstehen können, der Docht zu viel davon auffaugt und eine rußende Flamme entsteht. Die dünnflüssige Beschaffenheit der Oele setzt dem Aufsteigen in einem längeren Dochte keine Schwierigkeiten entgegen und das Sinken des Oelniveaus macht sich durch Abnahme der Helligkeit der Flamme wenig bemerklich, wenn man dem Oelgefäß eine platte, linsenförmige Gestalt giebt und den Oelspiegel nicht zu weit sinken läßt, was bei einem Glasgefäße, worin man den Stand der Flüssigkeit gewahren kann, leicht zu vermeiden ist. Ein Leerwerden des Oelgefäßes bei brennender Lampe kann leicht Explosionen veranlassen. Wie bereits mehrfach bemerkt, verbrennen im Gegensatz zu den fetten Oelen, welche zuvor zersetzt werden müssen, die flüchtigen Oele dadurch, daß sie vom Docht aufgesogen werden, in der Nähe des Brenners unzersetzt verdampfen und die verbrennenden Dämpfe die Flamme bilden. Damit bei dem größeren Kohlenstoffgehalt dieser Leuchtmaterialien keine rußende Flamme entsteht, müssen die Dämpfe in nicht zu reichlicher Menge entwickelt werden, weshalb der Docht kaum oder nur wenig über den Brennerrand hervorragen darf, und es ist für eine hinreichende Luftzuführung durch höhere, stark zusammengeschnürte *Benkler*'sche (S. 1410) oder Liverpool-Lampen-Zuggläser (S. 1410) zu sorgen. Bei den flüchtigeren, leicht schwalgenden Leuchtölen hat man wohl die Einrichtung getroffen, daß man vor der Verbrennung der Dämpfe eine innige Mischung derselben mit Luft vornimmt (*Camphin-* oder *Photogenlampe*) oder den Lampendocht nur mit einem Schwamm in Berührung bringt, der den sehr flüchtigen Leuchtstoff aufgesogen hat (*Ligroinelampen*). Je nach der zu erzielenden Helligkeit und der Flüchtigkeit des Oels hat man Lampen mit vollem runden, plattem und hohlem Docht.

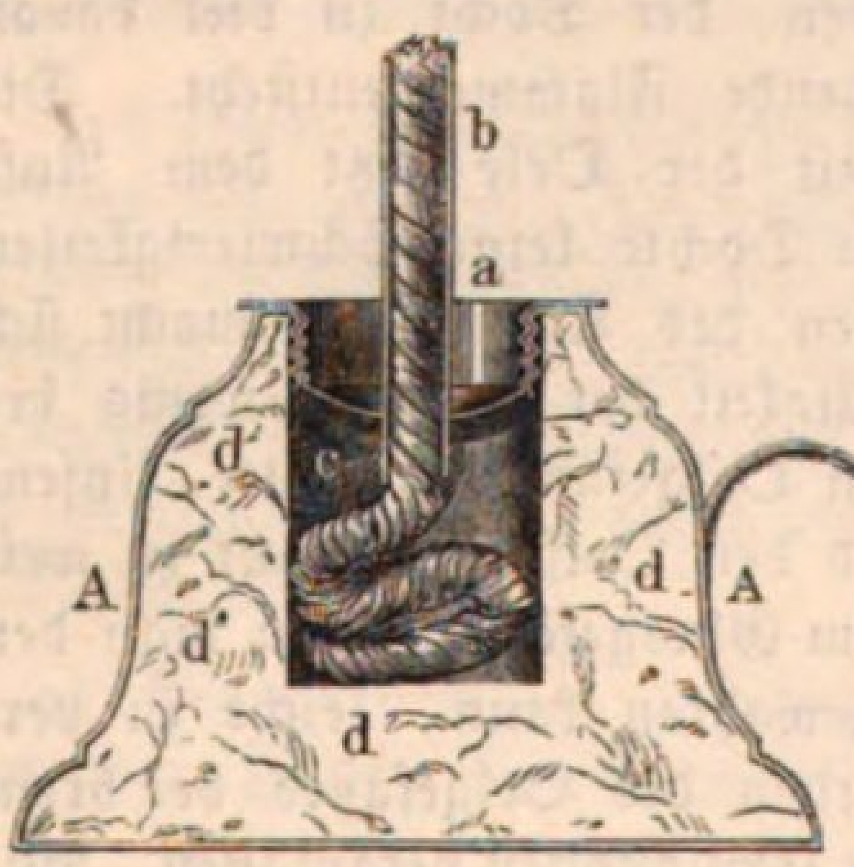
Während man früher für die verschiedenen Leuchtstoffe je nach ihrem Flüchtigkeitsgrad abweichende Lampenconstructionen anwendete, namentlich für das flüchtige Camphin und Photogen andere, als für das min-

der flüchtige Solaröl, so findet man, seitdem diese Oele unter einem bestimmten, mit der Flüchtigkeit im Verhältniß stehenden specifischen Gewichte nicht mehr zur Anwendung kommen dürfen, für alle diese hauptsächlich gebräuchlichen Leuchtstoffe (Photogen, Petroleum, Solaröl) nahezu dieselben Lampen, wegen des in neuerer Zeit massenhaft consumirten raffinirten amerikanischen Erdöls gewöhnlich **Petroleumlampen** genannt. Das Leuchtmaterial befindet sich meist in einem linsenförmigen Glasgefäß, dessen Gefahr durch Zerbrechen, sowie das Schattenwerfen nach unten wohl dadurch beseitigt ist, daß man die äußere Form der Kolbenlampen (S. 1415), jedoch ohne deren innere Einrichtung mit Kolben und Feder zum Muster genommen hat, indem man den Docht in einen oben im Fuß der Lampe angebrachten Oelbehälter eintauchen läßt.

Es mögen im Nachstehenden einige der gebräuchlichen Lampenconstructionen Erwähnung finden:

a) **Ligroinelampe.** Die mit **Ligroine** (S. 1387) gespeiste Lampe (Fig. 1182) für Küche, Keller ꝛc. besteht aus einem Gefäße A von Messingblech, unten 3 Zoll $3\frac{2}{3}$ Linien weit, ohne Brennerröhre 2 Zoll $2\frac{1}{2}$ Linien hoch und mit einer 11 Linien weiten Oeffnung versehen, welche durch einen einschraubbaren, genau schließenden Deckel a mit dem 1 Zoll 5 Linien

Fig. 1182.



langen und $2\frac{3}{4}$ Linien weiten Brennerrohr b versehen ist. Dieses ragt 11 Linien über den oberen Lampenrand empor und enthält ein $1\frac{2}{3}$ Linien weites Röhrchen mit dem dicht eingepaßten, 6 Zoll langen Baumwollendocht, welches, nur an einer Stelle unten seitwärts an der äußeren Röhre befestigt, einen Raum von $\frac{3}{8}$ Linien auf jeder Seite frei läßt, durch welchen das Innere der Lampe mit der Luft communicirt. An den Wänden der Lampe und durch ein Drahtgitter c von 1 Quadratmillimeter Maschenweite vom 13 Linien weiten und $17\frac{3}{4}$ Linien hohen Dochtraum abgesondert befinden sich Stückchen von gut ausgesüßtem Badeschwamm d. Beim Gebrauche der Lampe schraubt man den Deckel b ab, gießt am Tage (durchaus nicht bei Licht) Ligroine in den Dochtraum, läßt sich den Schwamm damit vollsaugen, gießt alles überschüssige Oel aus, schraubt den Deckel ein und zündet den Docht an, welcher, ohne zu rauchen, höchstens 1 Linie über den Brennerrand hervorragen darf, nie verbrennt und höchstens beim Auslöschen durch Ueberschieben eines Blechhütchens etwas versengt. Nach **Pettenkofer** (**Dingler's** Journ. 119, 472) brannte eine Lampe mit 31,7 Grm. Oel 4 Stunden 5 Minuten bei zwei Pfennig Kosten pro Stunde. Wegen seiner großen Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit muß die Ligroine von 0,711° spec. Gew. in dicht verschlossenen Blechflaschen aufbewahrt und darf nur am Tageslichte auf die Lampe gegossen werden. Gießt man etwas nebenbei ins Zimmer, so muß dieses gut gelüftet werden, bevor man dasselbe mit einem Lichte betritt. Kleine in Brand gerathene Mengen löscht man durch Ueberdecken eines Gefäßes, größere durch große Massen von Sand oder Asche.

b) **Camphin- oder Photogenlampe** mit flachem Docht (Fig. 1183 u. 1184). A linsenförmiger Oel-

Fig. 1183.

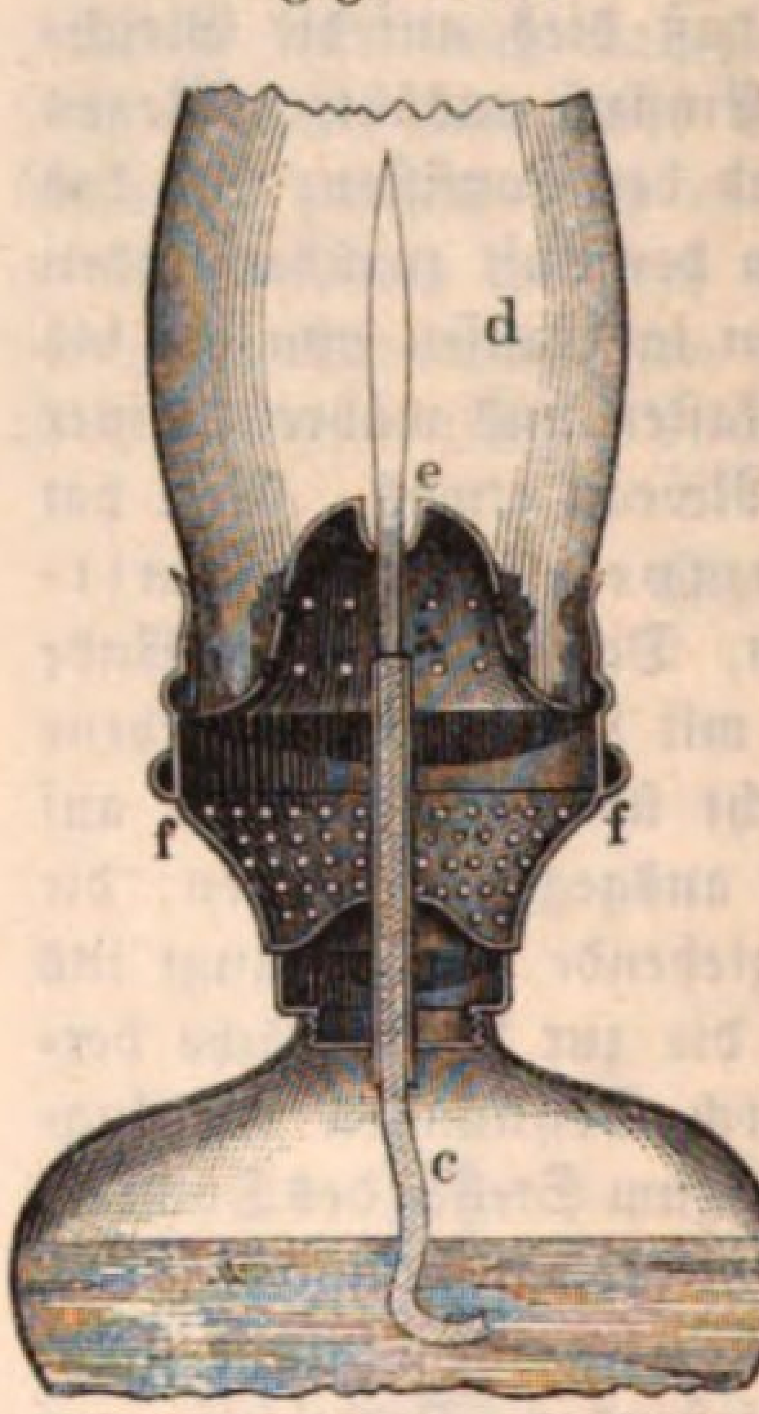
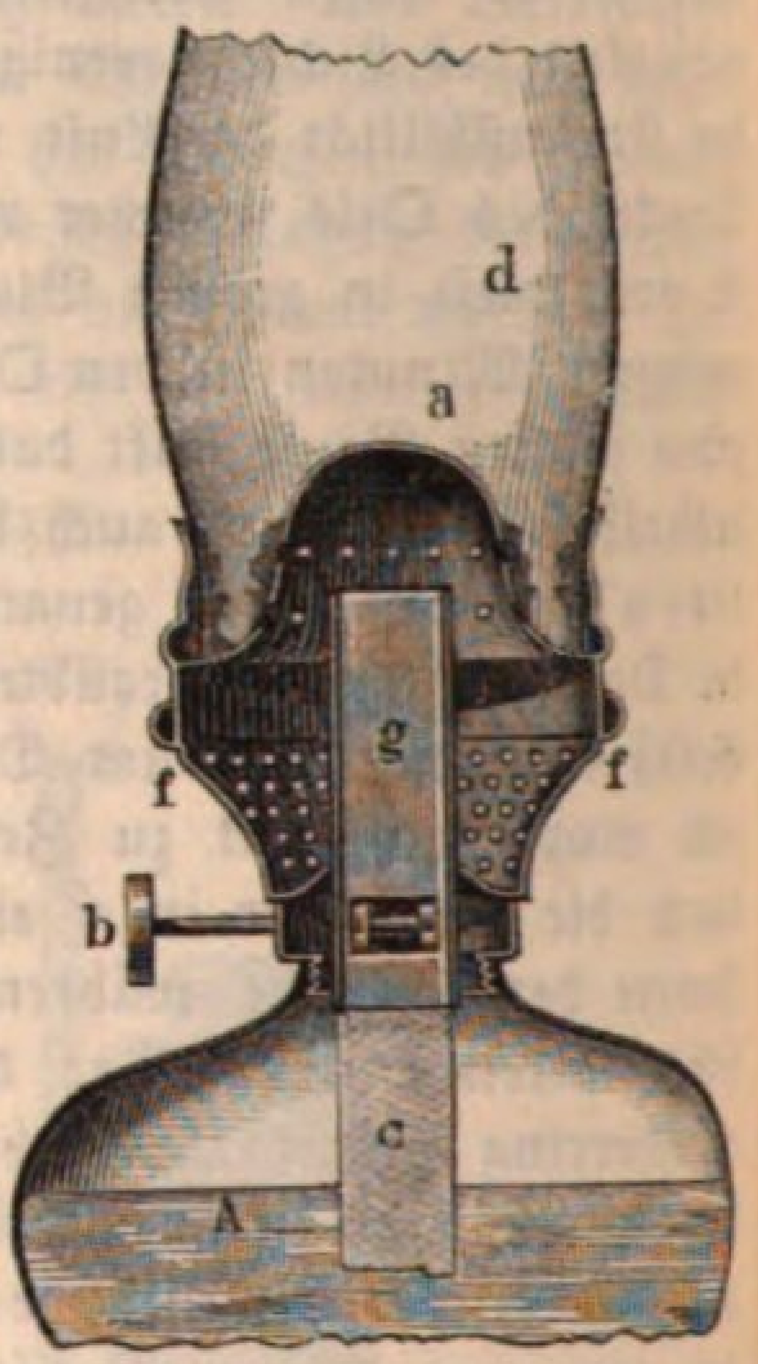


Fig. 1184.

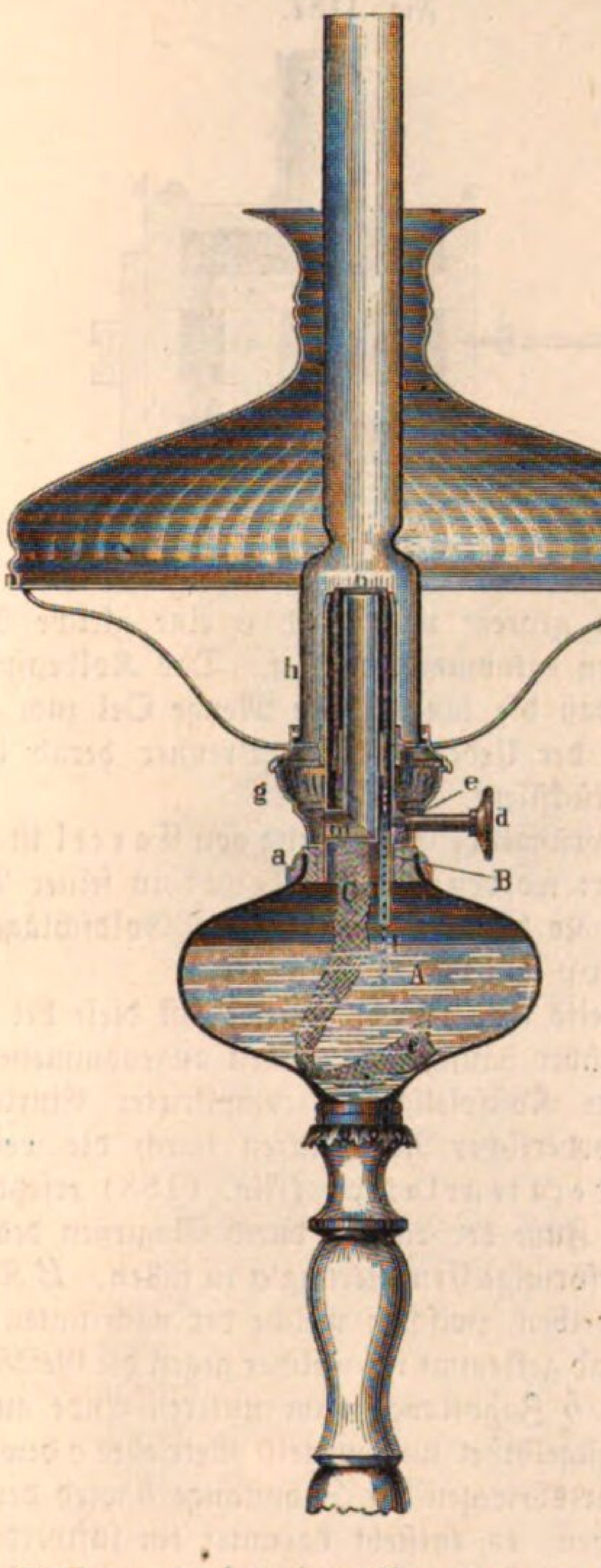


behälter mit einer aufgekitteten messingenen Fassung, in welche der Dochthalter g eingeschroben wird. Der Docht läßt sich darin am Griff b mittelst zweier Druckrädchen bewegen. Ueber dem Brenner befindet sich ein kegelförmiger Blechaufsatz a mit Löchern (welche auch fehlen können) und einem Schlitz an der Kegelspitze. Wird nun der nur wenig über den Brenner hervorragende Docht angezündet, so sammeln sich die dadurch erzeugten Oeldämpfe unter dem Blechkegel an, mischen sich mit der durch die Löcher in f hinzutretenden Luft und sowohl durch den Schlitz als die Löcher in a brennen blendend weiße Flammen heraus. Diese Construction empfiehlt sich besonders für die specifisch leichteren, kohlenstoffreichen flüchtigeren Oele, deren Dämpfe zum Rußen geneigter sind, sich hier aber vor dem Verbrennen innig mit Luft mischen. Der platte Docht wirkt im Vergleich mit einem Hohldocht der zu reichlichen Dampfbildung entgegen.

c) **Gewöhnliche Petroleumlampe** mit **Argandbrenner**, welche im Wesentlichen nach der Construction von **Block** (**Dingler's** Journ. 142, 19) zur Zeit meist zum Brennen der aus Theer und rohen Erdöle dargestellten Brennöle benutzt wird. In die auf den Oelbehälter A (Fig. 1185) aufgekittete Fassung a wird der Brenner B eingeschroben oder luftdicht eingesetzt. Derselbe enthält einen in gewöhnlicher Weise (S. 1408) aufgezogenen Docht b, mit welchem der ins Oelgefäß hinabtauchende flache Saugdocht c, welcher beständig in der Lampe bleibt und nicht verbraucht wird, in der Weise verbunden ist, daß man letzteren etwas über ersteren greifen läßt und einen Zwirnsfaden mehrmals darum wickelt. Mittelst des

Griffes d, des daran befindlichen Getriebes e und der am Dochthalter befestigten Zahnstange f läßt sich der Docht bewegen Die Verbrennungsluft tritt theils

Fig. 1185.



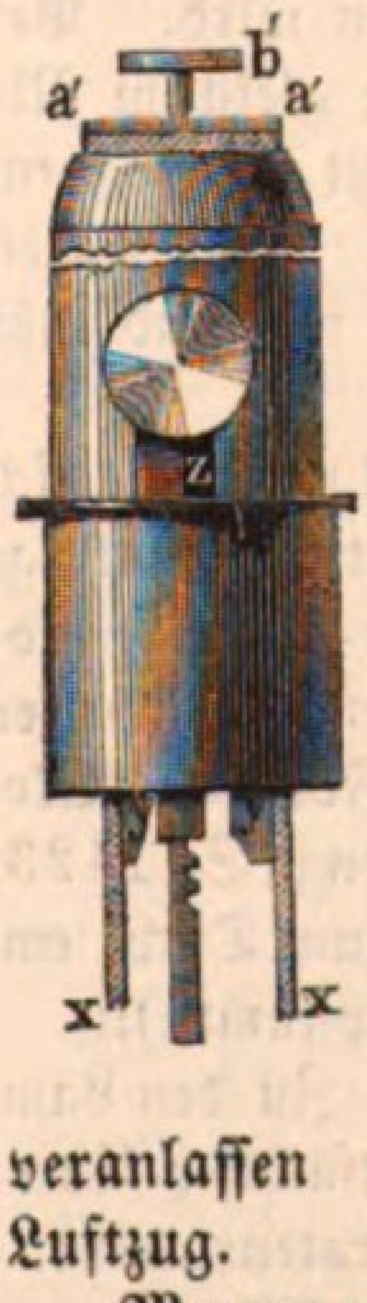
durch Oeffnungen des den Brenner umgebenden Trägers g des Zugglases h, theils durch die Oeffnung m ins Innere der Flamme, theils steigt sie direct in dem Zugcylinder empor und speist die Flamme von außen mit Sauerstoff. Durch die Reibung der Luft beim Durchgang durch die schlitzartigen Oeffnungen im Zugglasträger kann der Zug gestört werden und sind dieselben stets von Schmutz rein zu erhalten. Diese Lampen verbreiten in der Regel unangenehmen Geruch, indem trotz der dichtesten Verkittung durch die Fugen zwischen der Messingfassung Oeldämpfe hindurchdringen, sich auf dem Glase condensiren, daran innig adhäriren und sich über größere Flächen desselben in Folge davon verbreiten.

Behuf Darstellung eines geeigneten Kittes zu Petroleumlampen empfiehlt Puscher 3 Th. Colophonium und 1 Th. Aetznatron in 5 Th. Wasser zu kochen und die Masse mit der Hälfte Gips zusammenzukneten, wo dann der Kitt nach einer halben bis drei Viertelstunden erhärtet. Um das Erhärten zu verlangsamen, nimmt man statt Gips Zinkweiß, Bleiweiß oder zerfallenen Kalk. Nach Wiederhold hat sich ein Kitt aus einer syrupdicken mit Kalkmilch oder Gips versetzten Lösung von Tischlerleim nicht bewährt, der Leim wird zwar vom Petroleum nicht gelöst, aber dasselbe dringt durch; die einzig haltbare Verbindung ist nach demselben das bei etwa 100° C. schmelzende Abklatschmetall aus 3 Th. Blei, 2 Th. Zinn und $2^1/_2$ Th. Wismuth. Man gießt das geschmolzene Metall in die Kapsel, drückt das Glas hinein und läßt auf einer erwärmten Heerdplatte langsam erkalten.

Den Uebelstand der beschriebenen Petroleumlampe, daß sie nur bei normaler Flammenhöhe geruchlos brennt, daß sie aber ohne zu riechen nicht nach Bedürfniß kleiner gestellt werden kann, haben Müller und Habenicht in Gießen (Dingler's Journ. 180, 297) durch eine neue Flachbrennerconstruction vermieden, welche der der S. 1424 beschriebenen Camphinlampen ähnlich ist. Zu demselben Zwecke verwendet Irwing zwei bis drei Dochte in einem Brenner neben einander, von denen jeder selbstständig durch eine an der Seite befindliche Doppelscheibe verstellt werden kann (Deutsche Industriezeit. 1866, S. 338).

An den Petroleum- oder den ihnen gleich wirkenden Photogen-, Hydrocarbür- und Solaröllampen sind die verschiedensten Modificationen vorgenommen. Nicht selten findet man über dem Brenner das schwieriger zu regulirende Scheibchen der Liverpool-Lampe (S. 1410) bald mit ausgebauchtem, bald mit zusammengeschnürtem Benkler'schen Zugglas. Eine solche Vorrichtung zeigt Fig. 1186. b' Metallscheibchen. a' Hohldocht, mittelst zweier breiter Dochtfedern auf dem inneren beweglichen Cylinder festgehalten. x zwei platte Saugdochte, auf den inneren Seiten dieser Federn angenäht und zwischen der Wand des Außencylinders und den schirmartigen mit dem inneren Cylinder verbundenen Wandsegmenten y hinabreichend. z Oeffnung, quer durch den Cylinder unterhalb des Getriebes, für den inneren Luftzug.

Fig. 1186.



Marx (Polyt. Centralbl. 1863, S. 183) und Ditmar (Knapp I. 534) versehen bei ihrer Lampenconstruction das in dem blechernen Oelgefäß zum größten Theil befindliche Brennerrohr in einigem Abstand mit einem Mantel, um die Erwärmung des Oels zu vermeiden, und veranlassen einen gesonderten inneren und äußeren Luftzug.

Marmet (Dingler's Journ. 174, 120) hat die gefälligere äußere Form der Moderateurlampen nachgeahmt und den Oelbehälter in den Fuß verlegt. Dadurch, daß der Brenner, von einem zur Abhaltung der Wärme von dem Oel bestimmten Mantel umgeben, zum größten Theil in das Oelgefäß selbst hat verlegt werden müssen, wie bei den vorigen Lampen, ist aber die schlanke Gestalt der Moderateurlampen verloren gegangen. Die Lampe ist mit einem bauchigen Zugcylinder und Liverpoolplättchen versehen, welches an einem Hebel verstellbar, beim Niederziehen sich auf den

Brennerrand fest auflegt und so zum geruchlosen Auslöschen der Flamme dient.

Zum geruchlosen Verbrennen des leicht rußenden Harzöls (S. 1406) hat Benkler (Dingler's Journ. 142, 96) eine Lampe construirt, in welcher, ähnlich wie bei der S. 1424 beschriebenen Camphinlampe, der Brenner statt mit dem Blechkegel mit einer nach oben zusammengezogenen Glaskapsel mit runder Oeffnung versehen ist. Dämpfe und Luft vermischen sich in der Kapsel und durch deren Oeffnung tritt die stark leuchtende Flamme aus, von einem Benkler'schen Cylinder mit enger Einschnürung umgeben.

Donny (Dingler's Journ. 148, 190) hat für schwere Steinkohlenöle eine Lampe zur Beleuchtung von öffentlichen Plätzen, Bahnhöfen, Werkstätten &c. erfunden. Das Oel fließt aus einer Mariotte'schen Flasche (S. 1421) in eine Schale, welche am Rande mit einem Drahtgewebe und darüber mit conischem Blechschirm versehen ist. Auf das Oel in der Schale wird eine flüchtigere Flüssigkeit gegossen, durch deren Anzünden das Oel zum Brennen gebracht und durch eine in der Mitte des Schalenbodens steckende, sich über das Oelniveau erhebende Röhre Gebläseluft in die Flamme geblasen, welche hellleuchtend der oberen Schirmöffnung entsteigt. Die Lampe ruht auf einem zweirädrigen, an beiden Seiten gestützten Wagen.

Buchner giebt in seiner Schrift „Die Mineralöle, Weimar 1864" (auch Dingler's Journ. 159, 339) wichtige Andeutungen über Petroleumlampen.

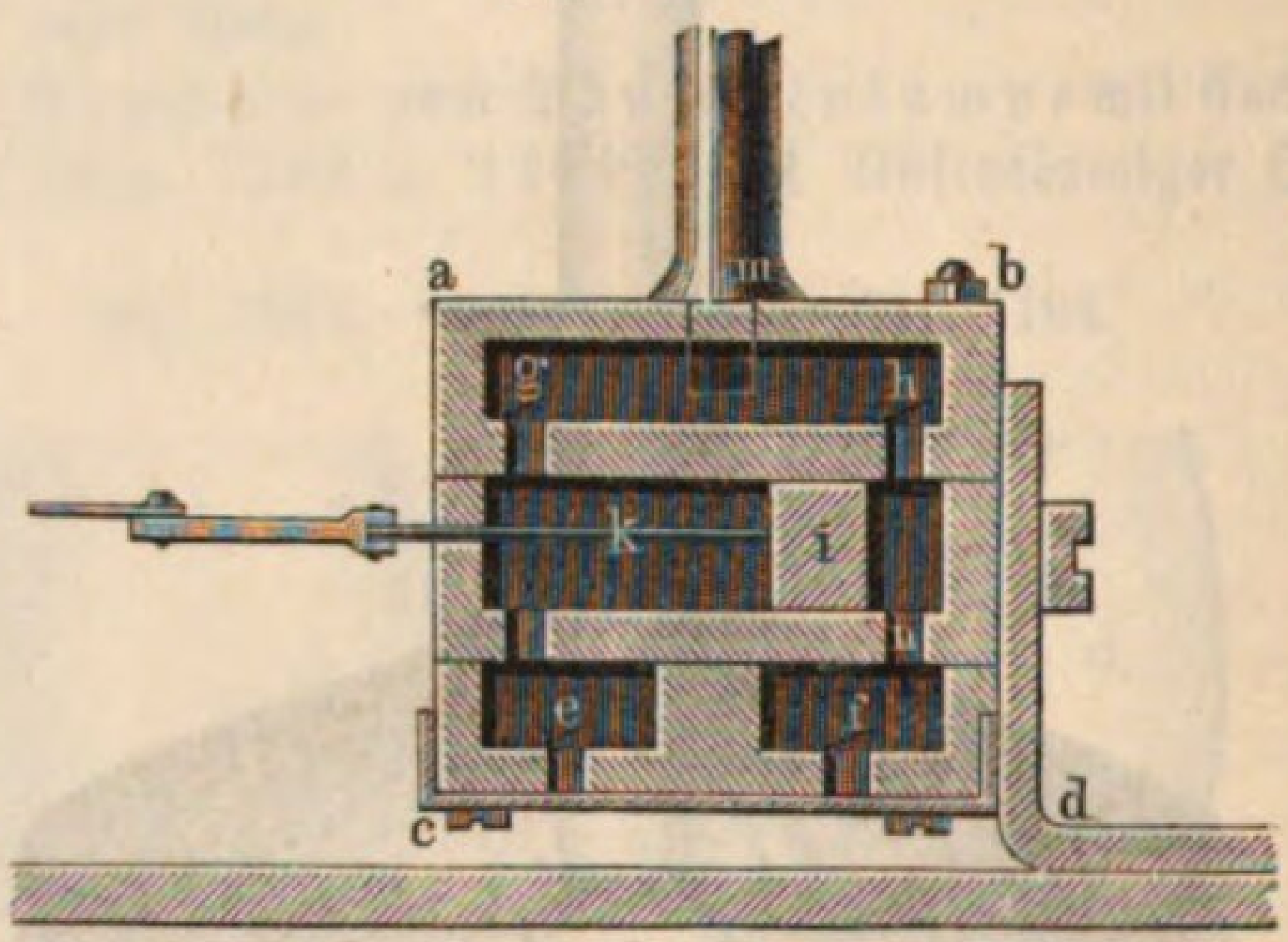
B. Drucklampen (S. 1414). Die hierher gehörigen Kolbenlampen sind die vollkommensten Lampen, dadurch charakterisirt, daß sich der Oelbehälter im Fuße befindet und das Oel von dort mittelst einer besonderen Kraft zum Docht gleichmäßig emporgehoben wird. Bei dieser Einrichtung bleibt das Oel stets in gleichem Niveau, die Lampe wirft keinen Schatten, läßt sich bequem füllen, läuft beim Schiefhalten nicht über, steht wegen nach unten gerückten Schwerpunktes sehr fest und läßt geschmackvolle Formen zu.

Aus angeführten Gründen (S. 1404) eignen sich solche Lampen hauptsächlich für fette, nicht für flüchtige Oele, sind aber auch wohl für das minder flüchtige Solaröl (S. 1423) in Anwendung gekommen. Zuweilen besitzen Petroleumlampen nur die äußere Form der Moderateurlampen, ohne deren innere Einrichtung (S. 1423) oder der Leuchtstoff wird durch Luftdruck zum Docht emporgetrieben (Hopkin's sogenannte Dampflampe).

1) Drucklampen für fette Oele. Zu den Lampenconstructionen dieser Art gehören hauptsächlich Carcel's Uhrlampe und Franchot's Moderateurlampe.

Carcel's Uhrlampe besitzt einen zwei Abtheilungen enthaltenden Fuß, deren untere eine Feder mit Uhrwerk und die obere das durch letzteres getriebene Pumpwerk (Fig. 1187) birgt. Dieses ist durch die Wände *abcd* von dem eigentlichen Oelkasten abgegrenzt und steht damit nur durch die Ventile *ef* in Verbindung. Wird nun der Kolben *i* durch die Kolbenstange *k* von rechts nach links gezogen, so schließen sich die Ventile *e* und *h*, und es öffnen sich die Ventile *g* und *f*, indem durch *g* Oel in die obere Abtheilung und von da durch das Steigrohr *m* ins Brennerrohr gepreßt wird, während aus dem Oelkasten eben so viel Oel durch *f* nachdringt und durch den Canal *n* in die mittlere Abtheilung gelangt. Geht der Kolben zurück, so schließen sich *f* und *g* und es öffnen sich *h* und *e*, durch *h* wird Oel ins

Fig. 1187.



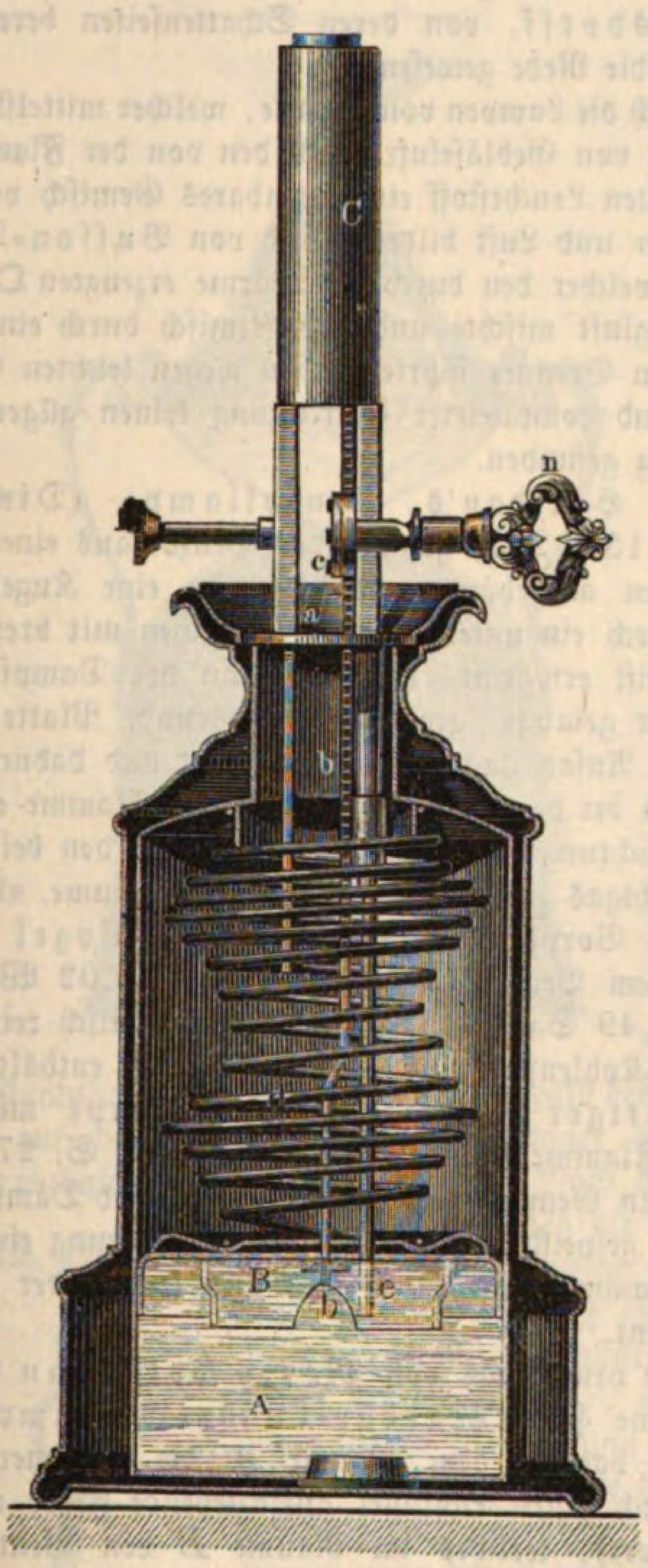
Steigrohr *m* gepreßt und durch *e* eine gleiche Menge dem Oelkasten entnommen u. s. f. Das Kolbenspiel ist so regulirt, daß die hinreichende Menge Oel zum Docht aufsteigt und der Ueberschuß am Brenner herab in den Oelkasten zurückfließt.

Diese ursprüngliche Einrichtung von Carcel ist mehrfach modificirt worden; so hat Benot in seiner Priesterpumpe Kolben und Stiefel durch Goldschlägerhaut ersetzt (Knapp I. 520).

Wie bereits (S. 1414) bemerkt, ist diese bei Lichtmessungen früher häufig als Einheit angenommene Uhrlampe wegen Kostspieligkeit, complicirter Einrichtung und oft erforderlicher Reparaturen durch die weit einfachere Moderateurlampe (Fig. 1188) ersetzt. *A* Oelgefäß im Fuße der Lampe, durch Eingießen des Oels in die trichterförmige Erweiterung *a* zu füllen. *B* Kolben, zwei Blechscheiben, zwischen welche der nach unten gebogene Lederrand geklemmt ist, welcher gegen die Gefäßwand gut liedert. *b* Zahnstange, am unteren Ende auf dem Kolben *B* festgelöthet und mittelst Getriebes *c* beweglich. Beim Aufwärtsbewegen der Zahnstange *b* wird der Kolben *B* gehoben, es entsteht darunter ein luftverdünnter Raum und das Oel dringt nach *A* durch den äußeren Atmosphärendruck neben dem als Ventil wirkenden Lederrand unter den Kolben. Läßt man jetzt das Getriebe *c* los, so drückt die Spiralfeder *d* auf den Kolben, das Oel wird in dem Steigrohr *e* zum Brenner *C* emporgepreßt, hier verbrennt ein Theil und das Uebrige fließt an dem äußeren Dochtrohre in den Trichter *a* zurück. Der mittelst Zahnstange mit Trieb und Griff *f* bewegliche Docht muß ziemlich hoch über dem Brennerrand hervorragen, damit er nicht von dem reichlich zufließenden Oel ertränkt wird. Von Zeit zu Zeit, meistens erst nach Verlauf mehrerer Stunden muß der Kolben mittelst Zahnstange *b*, Getriebes *c* und Griffes *n* wieder aufgezogen werden, wenn derselbe durch die drückende Feder einen tiefen Stand angenommen hat. Ein schlürfender Ton beim Aufziehen zeigt an, daß der Oelbehälter über dem Kolben nicht mehr voll ist und mit den letzten Oeltheilen Luft unter den Kolben tritt, was der Fall zu sein pflegt, wenn die Lampe entweder unvollständig gefüllt worden, oder wenn das Aufziehen geschieht, nach-

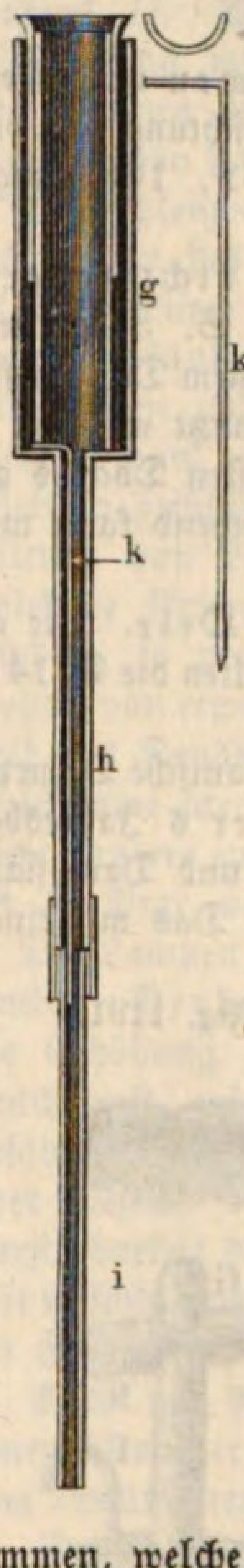
dem schon viel Oel weggebrannt ist. Da die Feder beim höchsten Kolbenstand die größte Kraft ausübt, einen rascheren Niedergang des Kolbens und dadurch das un-

Fig. 1188.



gestüme Aufsteigen einer größeren Oelmenge bei zu rascher Erschöpfung der Lampe veranlaßt, als wenn bei tieferem Kolbenstand die Feder mehr ausgestreckt ist, so hat man in der Steigröhre *e* eine Vorrichtung (Moderateur) angebracht, welche die ungleiche Wirkung der Feder ausgleichen soll. Man läßt nämlich die mit dem Brenner *g* (Fig. 1189) verbundene Steigröhre aus einem oberen feststehenden Theil *h* und einem unteren etwas engeren Theil *i* bestehen, welcher an dem Kolben *B* (Fig. 1188) befestigt ist und sich bei dessen Bewegung in *h* auf- und niederschiebt. Die Röhre *h* enthält eine am oberen gekrümmten Ende an das innere Dochtrohr angelöthete, nach unten sich etwas verjüngende Nadel *k*, den Moderateur, welcher beim höchsten Kolbenstand, also der höchsten Spannung der Feder, in die bewegliche Röhre *i* hineinreicht, sie verengert und dadurch den Oelausfluß vermindert. Sinkt mit abnehmender Federkraft der Kolben, so zieht sich die Nadel *k* immer mehr aus dem Rohre *i* zurück, wodurch der dem aufsteigenden Oel entgegengesetzte Widerstand immer mehr abnimmt. Ist das Verhältniß dieses Widerstandes zur Kraft der Feder richtig abgeglichen, so gelangt während des einige Stunden dauernden Niederganges des Kolbens immer gleich viel Oel zur Verbrennung. In einiger Entfernung unter der Brennermündung befindet sich eine Galerie zur Aufnahme des Zugcylinders und einer Kugel oder Glocke von mattgeschliffenem Glas.

Fig. 1189.



Zum guten Brennen einer solchen Lampe ist erforderlich, daß man sie zur rechten Zeit aufzieht. Wartet man damit zu lange, so brennt in Folge verminderter Oelzufuhr bei der abgespannteren Feder der Docht bis zum Brennerrand an, verkohlt und die Flamme wird dunkel. Stellt man dann den richtigen Oelzufluß wieder her, so vermag der verkohlte Docht das Oel nicht völlig aufzunehmen und muß abgeschnitten werden. Gelangt Luft unter dem oben berührten schlürfenden Geräusch unter den Kolben, so dringt sie durchs Steigrohr in den Brenner, bringt in Gestalt kleiner Bläschen das Oel zum Schäumen, kleine Tröpfchen davon werden umhergeschleudert, wegen unvollkommener Nahrung verkohlt der Docht und die Verbrennung leidet darunter.

An der beschriebenen Moderateurlampe von Franchot'scher Construction sind mehrfache Veränderungen und Verbesserungen vorgenommen, welche bezwecken:

a) Eine bessere Regulirung des Oelzuflusses. Troccon (Polyt. Centralbl. 1857, S. 526) macht den Moderateur verstellbar und regulirt den Oelzufluß durch ein vom Kolben getriebenes Uhrwerk.

b) Leichtere Transportfähigkeit. Levasseur (Dingler's Journ. 150, 208) hat eine zum Ersatz der Kerzen bestimmte Lampe (Kerzenlampe) construirt, welche ohne Zugglas eine rauchlose Verbrennung gestattet und sich forttragen oder schief halten läßt, ohne daß Oel ausfließt.

c) Die Mahnung zum Aufziehen der Lampe. Zeigerwerke gestatten jeden Augenblick die Erkennung des Kolbenstandes, welcher, am tiefsten Punkte angekommen, das Tönen einer Glocke veranlaßt (Pariser Ausstellungsbericht, Berlin 1856, S. 236). Neben einer Verbesserung des Kolbens, damit die Lederklappen auch nach längerem Nichtgebrauche gute Dienste leisten, bringen Thibault und Grousteau (Dingler's Journ. 170, 179) einen Schwimmer im Oelgefäße an.

d) Längere Brenndauer ohne Aufziehen zu müssen. Bei Franchot's Lampe steigt der Kolben nur etwa bis zur Hälfte des Oelbehälters, weil sonst das obere Ende der Zahnstange die Dille überragen und dadurch der Helligkeit Eintrag thun würde. Neuburger

(Dingler's Journ. 136, 258) läßt nun bei abgeänderter Construction den Kolben die ganze Höhe des Oelbehälters durchlaufen, wodurch eine beinahe doppelte Beleuchtungszeit erzielt wird. Auch braucht man beim Anzünden des Dochtes nicht zu warten, bis das Oel zum oberen Ende der Dille gestiegen ist.

e) Leichteres Auseinandernehmen und Reinigen. Eine zweckentsprechende Einrichtung ist von Boulanger (Dingler's Journ. 162, 108) angegeben.

f) Erzielung verschiedener Lichtmengen. Gauthier (Polyt. Centralbl. 1862, S. 345) stellt Lampen mit drei Dochten von verschiedenem Durchmesser her, welche einzeln oder gleichzeitig benutzt werden, so daß die Lampe bei Anwendung des kleinsten Dochtes als Nachtlampe dienen kann. Dem entsprechend kann man die Oelzufuhr nach Belieben reguliren.

2) Drucklampen für flüchtige Oele. Die gewöhnlichen Moderateurlampen erhalten die S. 1415 angegebene Abänderung.

Hopkin's und Anderson's amerikanische Dampf- oder Gasbrennerlampen (Wagner's Jahresber. 1860, S. 578) sind combinirte Druck- und Dampflampen mit Docht (Fig. 1190 und 1191). Das mit einem

Fig. 1190.

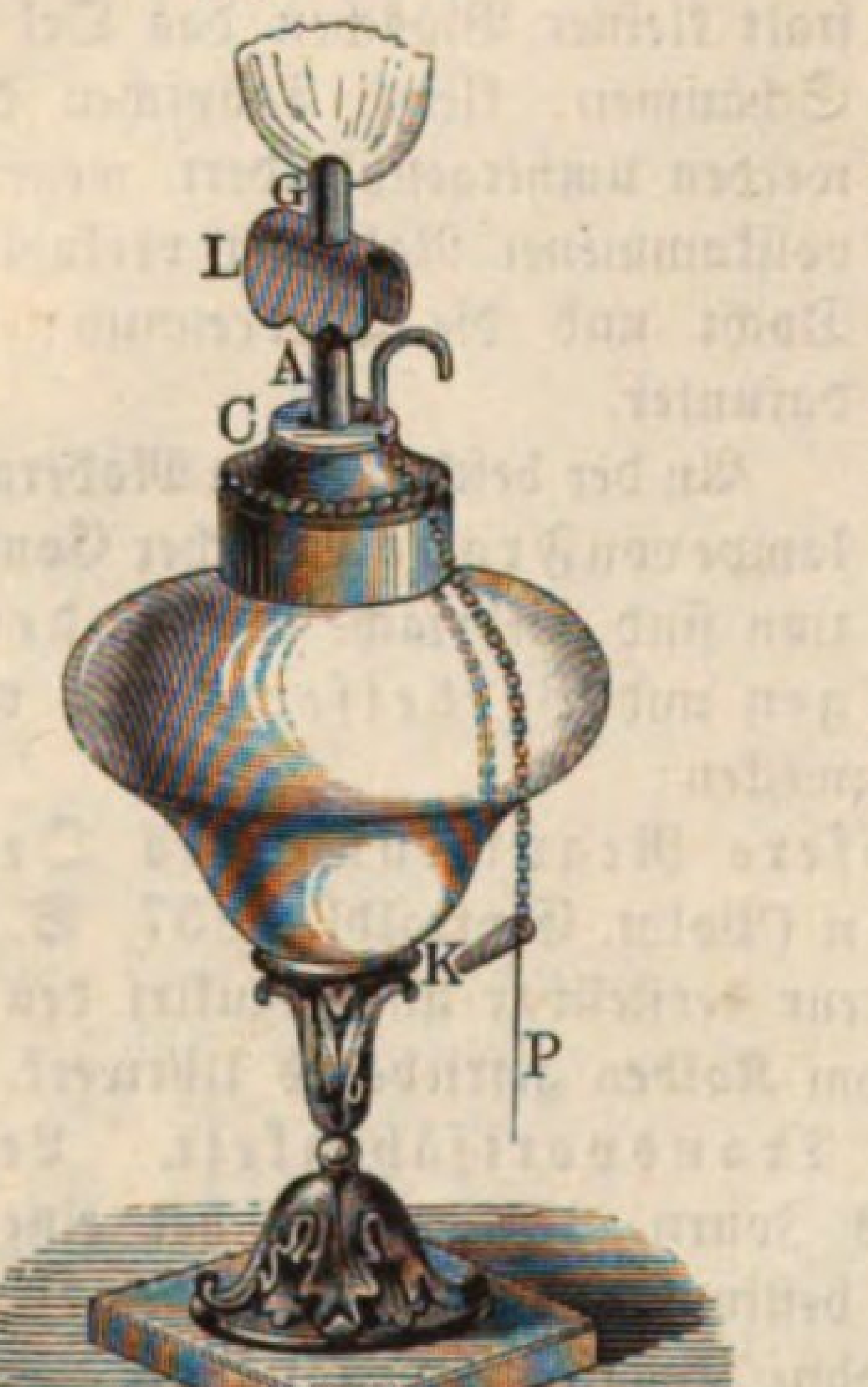


Fig. 1191.



Docht versehene Rohr A wird an der Einfassung C so auf ein linsenförmiges Oelgefäß aufgeschroben, daß sein Ende sich bis auf $^3/_4$ Zoll dem Boden nähert und seine Mündung stets von Flüssigkeit bedeckt ist.

Erwärmt man nun den Ansatz D, so entsteht ein luftverdünnter Raum und die durch das Rohr I eindringende Luft drückt die Flüssigkeit aus dem Oelbehälter in die Höhe und der Oeldampf tritt durch den Brenner G aus. Unmittelbar unter dem Ansatz D befindet sich auf jeder Seite von A eine kleine Oeffnung N. Beim Nichtgebrauch wird das Luftrohr I mittelst eines Stöpsels K verschlossen und der Stopfer P dient zum Schließen einer der Oeffnungen N, wenn die Erhitzung von D zu stark geworden.

C. Dampflampen. Man begreift hierunter Lampen ohne Docht, meist nur für flüchtigere Leuchtstoffe angewendet, wie aus nachstehenden Constructionen sich ergiebt:

Die erste Dampflampe, für ein Gemisch von Terpentinöl und Weingeist (Leuchtspiritus), construirte Lüdersdorff, von deren Schattenseiten bereits (S. 1406) die Rede gewesen.

Auch die Lampen von Beale, welcher mittelst Durchtreibens von Gebläseluft durch den von der Flamme her erwärmten Leuchtstoff ein brennbares Gemisch von Oeldämpfen und Luft bildete, und von Busson-Dumorier, welcher den durch die Wärme erzeugten Oeldampf mit Zugluft mischte und das Gemisch durch ein Drahtnetz zum Brenner führte, haben wegen leichten Schwalgens und complicirter Einrichtung keinen allgemeineren Eingang gefunden.

In Holiday's Benzollampe (Dingler's Journ. 153, 255) gelangt das Benzol aus einem höher liegenden aufgehängten Behälter in eine Kugel, wird hier durch ein unterstehendes Schälchen mit brennendem Weingeist erwärmt, von wo dann der Dampf in den Brenner gelangt, gegen eine kreisrunde Platte mit conischem Ansatz nach unten ausströmt und dadurch, ähnlich wie bei dem Liverpoolbrenner, die Flamme eine seitliche Richtung erhält. Diese Lampen werden bei Mangel an Leuchtgas zur Erleuchtung größerer Räume, als Werkstätten, Vorplätze 2c. empfohlen. — Vogel fand in käuflichem Benzol 79,49 Kohlenstoff, 9,02 Wasserstoff und 11,49 Sauerstoff, während der chemisch reine Stoff 92,31 Kohlenstoff und 7,69 Wasserstoff enthält.

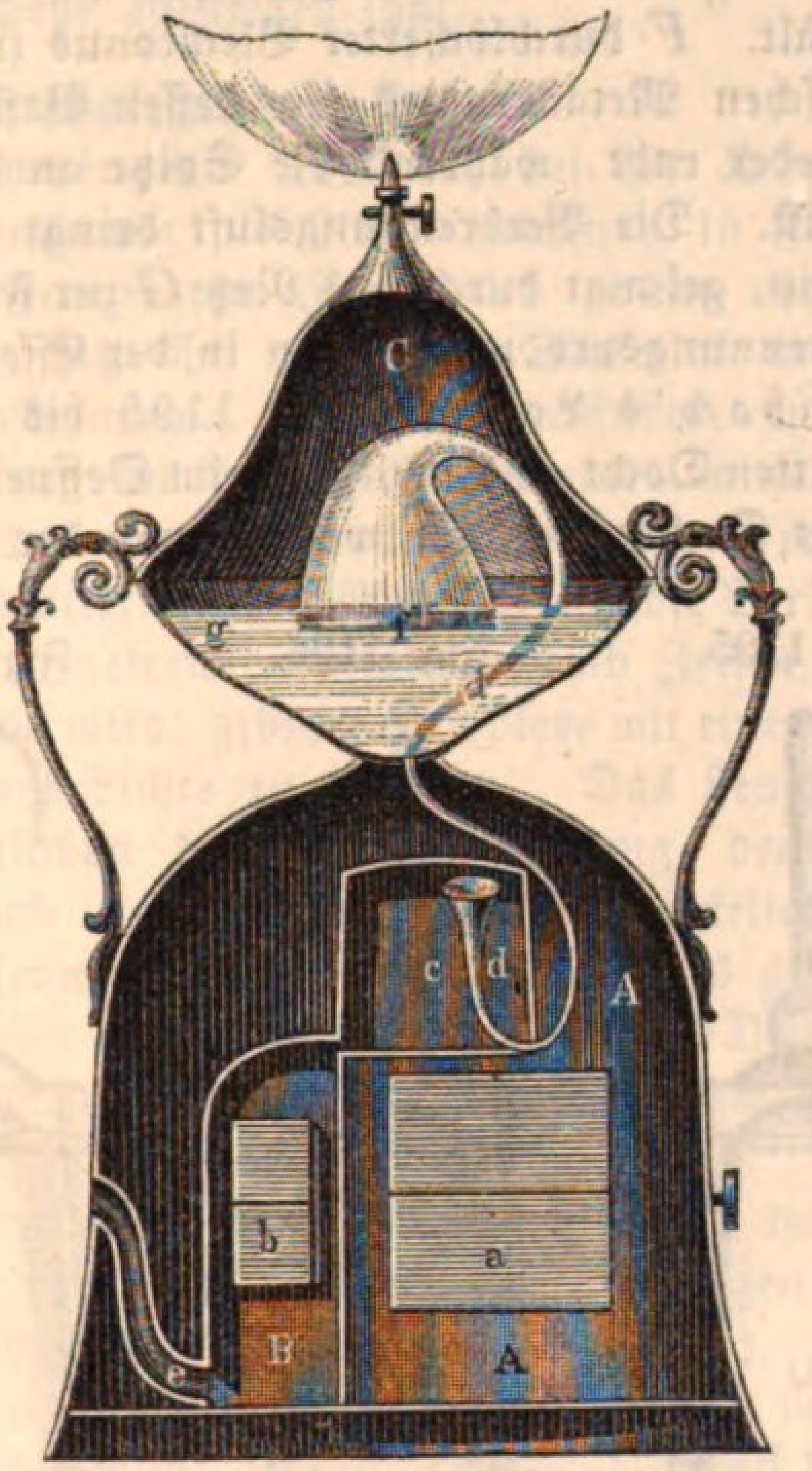
Böttger's Wasserstoffgaslampe mit leuchtender Flamme (Polyt. Centralbl. 1862, S. 270) wird durch ein Gemisch von Wasserstoffgas und Dämpfen von Benzol gespeist, welches sich bei Annäherung eines Platinschwammes entzündet und mit leuchtender Flamme verbrennt.

Die neuerdings von Moritz Hoffmann in Wien erfundene Hydrocarbür-Lunar-Gaslampe (Fig. 1192) hat in dem Raume A die Kammer a für die durch einen Schlüssel aufzuziehende Feder und das Räderwerk, welches im Raume B den Ventilator b treibt. Dieser saugt Luft durch die mit einem nach innen klappenden Ventil versehene Röhre e ein und entläßt sie comprimirt in den Raum c, von wo sie durch das Rohr d unter den Trichter f gelangt, dessen Mündung sich unter dem Oelniveau befindet. Die comprimirte Luft steigt unter dem Trichterrand hervor in Bläschen durch das Oel g, sättigt sich mit Oeldämpfen und das Gemisch verbrennt ohne Glascylinder wie gewöhnliches Leuchtgas an der Spitze des Oelgefäßes C (Dingler's Journ. 179, 323).

D. Sicherheitslampen. Dieselben bezwecken die Beleuchtung von Räumen, in welchen sich Gasgemische befinden, welche in Berührung mit gewöhnlichen frei brennenden Lampen explodiren, z. B. in Steinkohlengruben Gemenge von Grubengas und Luft (schlagende Wetter), in Lagerräumen für Theeröle, Petroleum 2c. Henry Davy hat die von ihm 1816 erfundene Sicherheitslampe (S. 141) darauf basirt, daß zur Verbrennung von brennbaren Dämpfen und Gasen nicht bloß hinreichender Luftzutritt, sondern auch eine gewisse Tem-

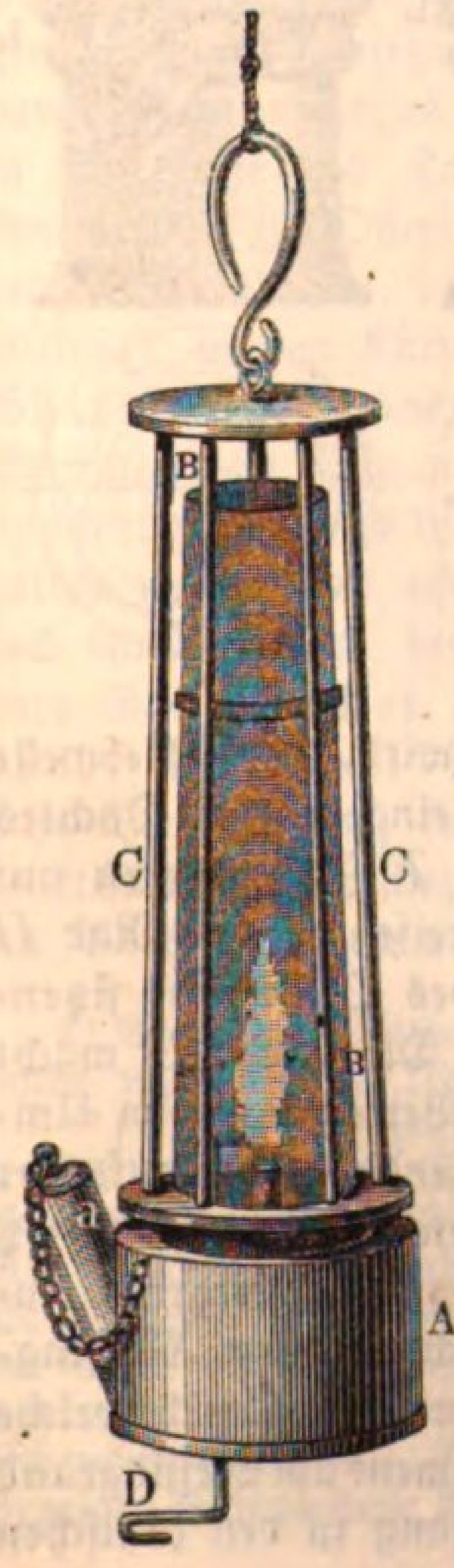
peratur erforderlich ist. Wird letztere z. B. durch Einhalten eines Drahtgewebes in eine Flamme bis unter eine gewisse Grenze erniedrigt, so brennen die noch brenn-

Fig. 1192.



bare Bestandtheile enthaltenden Gase oberhalb des Netzes, welches auf den Quadratzoll nicht weniger als 400 Maschen enthalten darf, nicht mehr fort. Nach Krönig verliert das Drahtnetz die von der Flamme aufgenommene Wärme mehr durch Strahlung als durch Leitung und ist weit undurchdringlicher für die Flamme, wenn es zuvor in eine Alkalilösung getaucht wird, wodurch sich die Wärmeausstrahlung vergrößert. Davy umgab nun den Docht eines gewöhnlichen Oellämpchens *A* (Fig. 1193), durch eine Ansatzröhre *a* zu speisen und an dem Gestell *C* transportabel, mit einem oben geschlossenen cylindrischen Drahtnetz *B*, welches 750 bis 900 Oeffnungen auf den Quadratzoll oder 144 bis 160 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter hat. Der Kupfer-, Messing- oder Eisendraht hat $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ Millimeter Dicke. Zur größeren Sicherheit setzt man auf die Spitze des Drahtnetzes noch ein zweites oben geschlossenes so darüber, daß das untere noch etwa um 1 Zoll überdeckt wird und die Deckel beider etwa $\frac{3}{4}$ Zoll von einander abstehen. Das Netz ist mit dem unteren Rande

Fig. 1193.



an einen Messingring angelöthet, welcher sich abschrauben läßt, um die Lampe anzünden zu können.

Das Putzen des Dochtes, ohne die Drahtcylinder abschrauben zu müssen, geschieht mittelst des in einer eng anschließenden Leitungsröhre auf und nieder beweglichen Hakens *D*. Mittelst einer Schraube werden noch der Messingring mit dem Oelbehälter *A* verschroben, um das Oeffnen der Lampe in der Grube zu erschweren. Begiebt man sich mit derselben in explosive Gasgemische, z. B. Kohlenwasserstoff und Luft, so entzündet sich das ins Innere des Drahtcylinders eindringende Gas, die Flamme, durch das Drahtgitter abgekühlt, vermag aber unter gewöhnlichen Umständen nicht aus demselben herauszutreten und das äußere Gasgemisch zu entzünden. Betritt man mit einer solchen Lampe mit schlagenden Wettern gefüllte Räume, so zeigen sich je nach dem Verhältniß von Leuchtgas zur atmosphärischen Luft verschiedene Erscheinungen. Ist wenig von ersterem vorhanden, so vergrößert sich nur die Flamme, bei einem Gehalt von etwa 5 Proc. entzündet sich die ganze innerhalb des Drahtcylinders befindliche Gasmenge und die Oelflamme brennt unbehindert fort. Bei 20 Proc. verlischt letztere unter lebhafterem Brennen des Gases und bei 30 Proc. verlischt auch letzteres.

Die Lampen dieser Art haben im Laufe der Zeit wesentliche Verbesserungen erlitten, welche bezwecken: die Erhöhung der durch das Drahtnetz verminderten Leuchtkraft, größere Sicherung des Verschlusses, um das gefährliche Oeffnen der Lampe in der Grube unmöglich oder dieselbe beim Oeffnen verlöschen zu machen, die Zerstörbarkeit des Drahtgitters und damit ihre Unsicherheit in schlagenden Wettern bei Zug durch Herausschlagen der Flamme zu vermindern.

Nicht alle die vorgeschlagenen Verbesserungen, von denen hierunter einige angeführt werden sollen, haben zum erwünschten Ziele geführt.

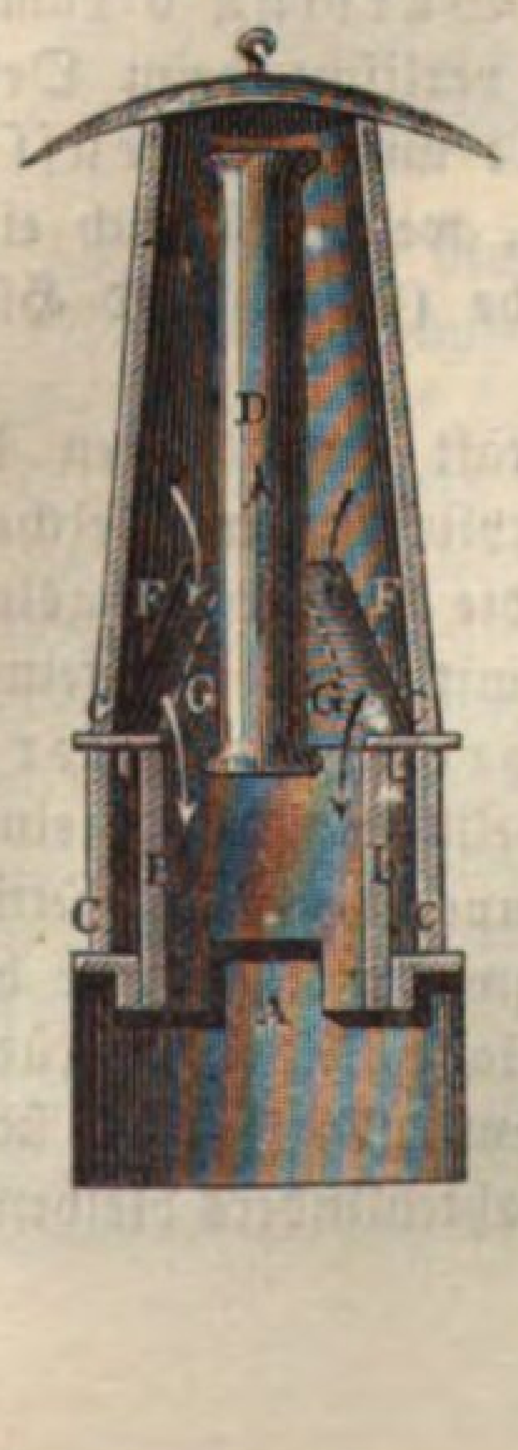
Zur Verstärkung der Leuchtkraft hat man in Swansea kugelförmige Netze von einer weißen Metalllegirung (10 Zinn, 3 Zink, 2 Messing) angefertigt (Polyt. Centralbl. 1860, S. 136), Bell (Dingler's Journ. 162, 236) empfiehlt solche aus Aluminiumdraht, weil dieser mehr Licht durchläßt, wenig oxydirbar ist und sich leicht reinigen läßt. Laurent (Dingler's Journ. 165, 257; 172, 237) giebt Vorrichtungen an, die das Oeffnen unmöglich machen. Warring's Lampe (Dingler's Journ. 165, 362) verlischt beim Oeffnen, desgleichen die von Dubrulle und von Neusser (Polyt. Centralbl. 1864, S. 91), welche ähnlich eingerichtet ist, wie die Heinbach'sche (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1859, S. 381).

Combes erhöht die Leuchtkraft durch einen die Flamme umgebenden starken Glascylinder, auf welchem sich erst das Drahtnetz befindet; die Verbrennungsluft dringt seitlich durch Oeffnungen mit mehreren feinen Drahtgeweben zur Flamme. Thresh (Dingler's Journ. 158, 258) erhöht die Helligkeit durch einen Argandbrenner. Müseler's Lampe, 1841 zu Lüttich erfunden, galt lange Zeit für die zweckmäßigste, sie hat um die Flamme herum einen Glascylinder, darüber einen Drahtnetzcylinder und in wenig Entfernung über der Flamme eine innerhalb des Drahtcylinders bleibende

Esse. Diese Lampe zeigt die Uebelstände, daß sie beim starken Neigen verlischt und wegen der Nähe der Esse und der sie haltenden Scheibe das Licht nicht zur vollen Entwicklung kommt, sondern theilweise verschluckt wird. Godin (Polyt. Centralbl. 1864, S. 90) hat diese Uebelstände dadurch beseitigt, daß er die Esse höher hinaufschob, in Folge dessen sie mehr als zur Hälfte von dem Metallnetz unbedeckt blieb. Wegen ihrer Sicherheit, Lichtmenge, Bequemlichkeit und Leichtigkeit ist diese Lampe vielfach in Anwendung, leidet aber an der Unvollkommenheit, daß sie, weil von oben mit Luft gespeist, in stark aufsteigenden Luftströmen verlischt, die indeß nicht häufig vorkommen. Die Lampe von Eckardt und Lauten (Berggeist 1861, Nr. 31) hat eine bessere Luftcirculation als die Müseler-Upton'sche, erlischt nicht beim Schiefhalten, erleuchtet die Firste und erzeugt nie eine gefährliche Wärme.

Neuerdings hat Simmersbach (Berggeist 1865, Nr. 58) zur Abhülfe der vielfachen Formenmängel der jetzigen Sicherheitslampen die Form der Freiberger Blende dafür angenommen; früher schon schlug Sterry (Dingler's Journ. 1859, 375) die Form der Moderateurlampen vor. Leseure's Lampe ist im Loiredepartement besonders wegen ihres zweckentsprechenden und einfachen Verschlusses vielfach angewendet (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1866, S. 190). Heinbach's Lampe gestattet bei richtiger Behandlung größere Sicherheit und gute Leuchtkraft und verlischt sofort, wenn der Oberkörper abgeschroben wird. Dumas und Benoit (Dingler's Journ. 176, 201) haben eine photoelektrische Grubenlampe construirt, mit einem Zinkkohlenelement, welches den erzeugten elektrischen Strom nach einem Rühmkorff'schen Funkeninductor führt. Lottner hat vergleichungsweise gefunden, daß zur Ersetzung des Lichtes einer Normalwallrathkerze, von der 12 auf 1 Pfd. engl. kommen, erforderlich sein würden 4 Davy'sche Lampen, 2 Herold'sche Lampen (mit Luftzutritt von unten), 2½ Müseler'sche Lampen, 2 Clanny'sche Lampen (Müseler'sche ohne Schornstein) und 30 bis 40 Dumas-Benoit'sche Apparate. Sehr empfohlen werden die Lampen aus der Fabrik von Winiwarter in Gumboldskirchen, bei denen durch erhöhte Leuchtkraft die Ursache unbefugten Oeffnens beseitigt, der Bau vereinfacht und der Preis billigst gestellt ist.

Fig. 1194.



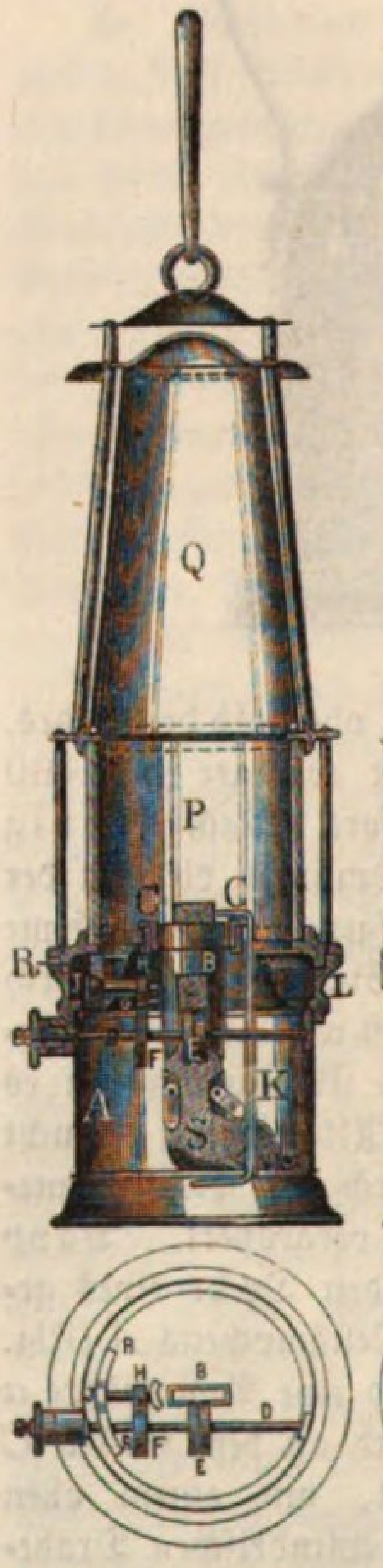
Es fehlt auch nicht an Versuchen, flüchtige Oele auf Sicherheitslampen zu brennen, und haben unter Anderen Cavenaile (Polyt. Centralbl. 1864, S. 134), Reuffer (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1864, Nr. 33) und Boschau (Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866, S. 629) entsprechende Constructionen angegeben.

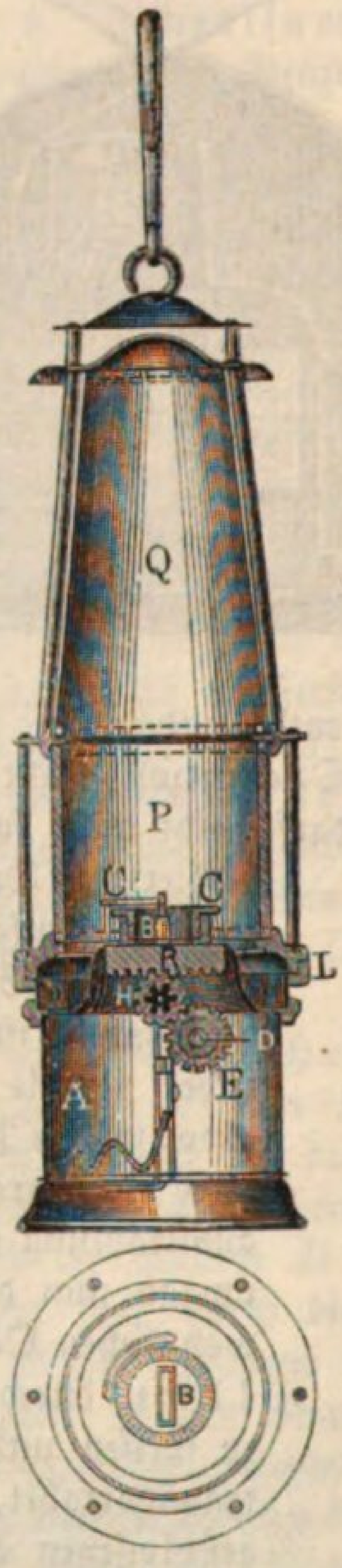
Es mag im Nachstehenden die kurze Beschreibung einiger neuerer bewährter Lampen folgen.

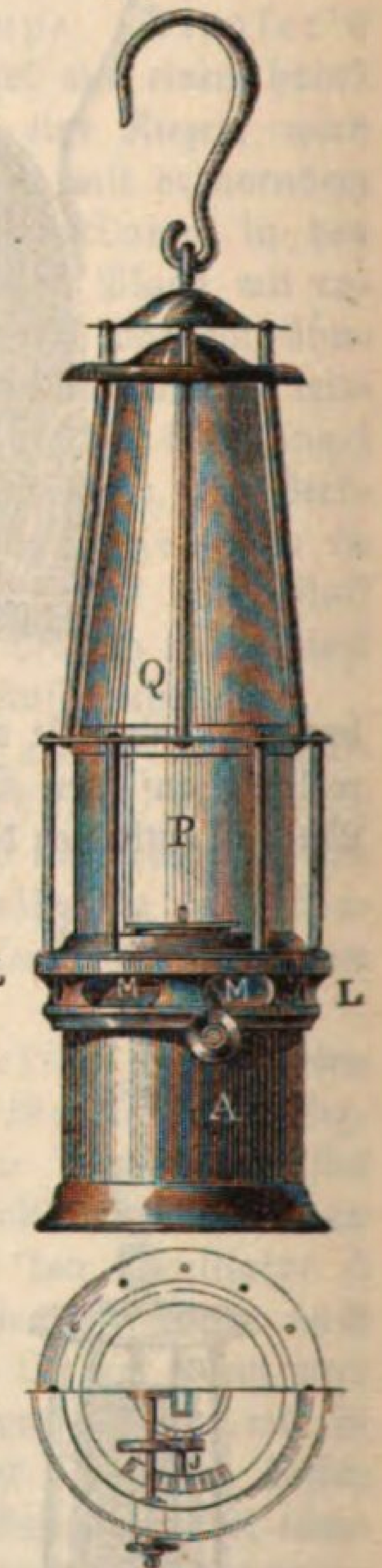
Godin's Lampe (Fig. 1194) hat einen ganz ähnlich eingerichteten Oelbehälter A wie die Davy'sche Lampe (S. 1433). B Glascylinder, hinter oder vor welchem sich ein Reflector anbringen läßt. C Lampengerippe. D Blechesse, oben bei E durch ein Metallgeflecht geschlossen, welches 144 Maschen auf 1 Quadratzoll enthält. F durchlöcherter Blechconus zum Schutze des conischen Metalldrahtes G, dessen Basis auf dem Glascylinder ruht, während die Spitze an der Esse D befestigt ist. Die Verbrennungsluft dringt zwischen F und G ein, gelangt durch das Netz G zur Flamme und die Verbrennungsproducte steigen in der Esse D empor.

Heinbach's Lampe (Fig. 1195 bis 1197) hat einen platten Docht und verlischt beim Oeffnen. A Oelgefäß mit Dochthalter B, welcher von der aufgeschro-

Fig. 1195. Fig. 1196. Fig. 1197.







benen Messingdülle C festgehalten wird. D Triebwelle zur Bewegung des mit Wachs stark eingelassenen Dochtes S mittelst des Zahnrädchens E. F Zahnrädchen auf der Welle D, welches durch Eingreifen in das Rad H den auf der Welle G außerhalb des Oelgefäßes sitzenden conischen Drilling J bewegt. Die Welle G macht eine der Welle D entgegengesetzte Bewegung beim Umtrieb. K durch eine enganschließende Hülse laufender Draht zum Dochtputzen. L ein, den aus dem Drahtnetz Q und dem Glascylinder P bestehenden Oberkörper tragender, mit dem Oelbehälter verschraubbarer Messingring, mit vergitterten Oeffnungen versehen, durch welche die Luft zum Docht tritt. R Zahnsegment am Messingrand L, welches beim letzten Schraubengang in den conischen

Drilling eingreift und somit beim Abschrauben eine rückwärtsgehende Bewegung des Dochtes durch das Eingreifen von H in F bewirkt, so daß die Lampe verlischt. T scharnierartige Arretirungsvorrichtung (Kluppe) unterhalb des Dochthalters, welche den Docht nur um eine bestimmte Höhe aufsteigen läßt.

III. Gasbeleuchtung*).

Allgemeines. Während bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung die Lichtentwicklung in Folge Bildung von brennbaren Gasen aus einem ohne Rückstand in der Hitze sich zersetzenden Materiale und gleichzeitiger Verbrennung der Gase stattfindet, so geschieht die Darstellung des Leuchtgases aus einem minder werthvollen, bei der trocknen Destillation mehr oder weniger Rückstand hinterlassenden Material und die Verbrennung des Gases in getrennten Räumen und Zeiten, wodurch es ermöglicht wird, größere Complexe mit einem besseren und billigeren Lichte zu versehen. Das Leuchtgas hat im Wesentlichen die Zusammensetzung der bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung entwickelten brennbaren Kohlenwasserstoffgase (S. 1298), es gesellen sich demselben aber noch gas- und dampfförmige Destillationsproducte hinzu, welche die Leuchtkraft zum Theil erhöhen, zum Theil vermindern.

Die chemischen Vorgänge bei Bildung der Leuchtgasflamme sind im Wesentlichen diejenigen bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung (S. 1297). Frankland (Dingler's Journ. 185, 279) hat neuerdings behauptet, daß nicht der glühende Kohlenstoff das leuchtende Princip sei, sondern die dichten Dämpfe der höheren Kohlenwasserstoffverbindungen.

Geschichtliches**). Schon die ältesten Schriftsteller berichten von den Erdspalten entströmenden brennenden Gasen***), welche einen ähnlichen Ursprung durch trocne Destillation bituminöser Substanzen und nahezu gleiche Zusammensetzung haben, wie das jetzt künstlich dargestellte Leuchtgas, so die heiligen Feuer von Baku in der Nähe des Kaspischen Meeres, die brennenden Gasquellen in Oberitalien (Pietra mala zwischen Florenz und Bologna, bei Varigazzo zwischen Modena und Pistoja), in den Karpathen u. a. Wies gleich Thomas Shirley 1659 nach, daß das Feuer im brennenden Brunnen von Wigan in Lancashire durch die Destillationsproducte eines brennenden Steinkohlenflötzes unterhalten werde, und ahmte man auch diesen Proceß mehrfach künstlich nach, sammelte das dabei entwickelte brennbare Gas (Becher 1682, Hales 1727, Clayton 1739, Watson 1761) und stellte damit wissenschaftliche Versuche an, so blieb die Sache doch ohne alle praktische Anwendung, bis 1787 Lord Dundonald ein Patent auf Gewinnung des als Nebenproduct bei der Kohksbereitung auftretenden Theers nahm und in der Nähe seiner Besitzung Culroß Abbey in Schottland eine Reihe von Oefen zu diesem Zwecke anlegte. Die Destillationsproducte der Kohlen wurden in Condensatoren verdichtet und flossen in eine überwölbte gemauerte Cisterne mit Gasableitungsrohr. Die Arbeiter entzündeten die Gase des Nachts und bei festlichen Gelegenheiten wurde ein transportables großes vasenförmiges Gefäß mit dem Gase gefüllt und in der Halle der Abtei verbrannt. Etwa um dieselbe Zeit verwendete Pickel in Würzburg aus Knochen erzeugtes Gas zur Beleuchtung seines Laboratoriums. Weiter ging die Anwendung des Gases nicht, bis der schottische Mechaniker William Murdoch — nachdem fast gleichzeitig, 1796, der französische Ingenieur Le Bon in seiner Thermolampe den vergeblichen Versuch gemacht, Holzgas gleichzeitig zur Beleuchtung, Heizung und Erzeugung von Kraft zu verwenden — 1792 sich ernstlich damit beschäftigte, die Eigenschaften und Quantitäten der Gase zu ermitteln, welche bei der Destillation der Steinkohlen und anderer Substanzen auftreten. Bis 1798 diese Untersuchungen fortsetzend, erhielt Murdoch eine Stelle in der Fabrik von Boulton und Watt in Sohr bei Birmingham, und hier construirte er den ersten Gasbeleuchtungsapparat. Nachdem er bemüht gewesen, Wasch- und Reinigungsmethoden für das erhaltene Leuchtgas aufzufinden, trat er 1803 zum ersten Male mit seiner Erfindung in die Oeffentlichkeit, indem er bei Gelegenheit der durch den Friedensschluß veranlaßten Festlichkeiten in London die Fabrikgebäude zu Sohr mit Gas erleuchtete. Allmälig vergrößerte er seinen Apparat und versah auch die umliegenden Läden mit Gaslicht; 1805 stellte er einen solchen in der Baumwollenspinnerei von Philipps und Lee auf und seitdem verbreitete sich die neue Beleuchtungsmethode über die industriellen Etablissements Großbritanniens. Obgleich Murdoch und sein Lehrling Clegg die Apparate immer mehr vervollkommneten und allmälig zu dem jetzt im Wesentlichen noch üblichen System gestalteten, so verstanden sie doch die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, sowie die hinreichende Condensation des Theers vor dem Eintritt in die Leitungsröhren nicht und kamen nicht auf die Idee, das Gas außer zur Beleuchtung von Wohnhäusern auch zur Straßenbeleuchtung zu verwenden. Hierauf nahm 1806 Winzler oder Winsor (1830 in Paris gestorben) ein Patent, welcher eine Zeit lang zu Blansko in Mähren auf den Graf von Salm'schen Werken den Betrieb der sogenannten Theeröfen, welche Leuchtgas, Theer, Holzkohle und Holzessig liefern sollten, geleitet hatte. Er brachte im Jahre 1810 in London eine Actiengesellschaft (Chartered gazlight and Coke Company) zusammen, welche ihren Bestand erst durch den tüchtigen Clegg 1813 erhielt, der mit viel Erfolg an Verbesserung der Gasbereitung gearbeitet, die Reinigung des Gases mit Kalkmilch und die Gasuhr erfunden hatte, wodurch er erst die Bedingungen des geschäft- und fabrikmäßigen Betriebes der Gasfabrikation schuf. Nach einem vorausgegangenen Versuch mit Gaslaternen in der Straße Pall Mall in London im Jahre 1808 wurden am 21. December 1813 die West-

*) Statistische Mittheilungen über die Gasanstalten Deutschlands ꝛc., München 1862 bei R. Oldenbourg.

**) Knapp im Journ. f. Gasbeleuchtung 1859, Heft 1 u. 2.

***) Der Name Gas kommt her von dem angelsächsischen Gast, was gleichbedeutend mit dem hochdeutschen Geist und dem holländischen Geest ist, welche Namen auch für Gespenst genommen werden. Als man sich zuerst mit den Gasen beschäftigte, mußten sie wohl gespenstisch erscheinen, indem sie theilweise durch ihre detonirenden Wirkungen in Schrecken versetzten. Die Alchymisten betrachteten die gasförmigen Bestandtheile der Körper als ihren unsichtbaren Geist.

minsterbridge und am 1. April 1814 das Kirchspiel St. Margareth's in Westminster beleuchtet, von wo aus die Straßenerleuchtung alsbald ihre weitere Ausbreitung genommen hat, anfangs unter vielen Schwierigkeiten, Vorurtheilen und Aengstlichkeiten des Publicums, so in Frankreich, wo Winzler die Einführung des Leuchtgases erst 1817 gelang, nachdem er das Publicum zuvor durch wiederholte Versuche von der Gefahrlosigkeit der Sache hatte überzeugen müssen. Taylor wendete 1815 statt der Steinkohlen Oel und Harz zur Gaserzeugung an.

In Deutschland beschäftigte man sich noch mit Experimenten im Kleinen (Lampadius in Freiberg 1816, Prechtl in Wien 1816 bis 1817), als in England die Gasbeleuchtung schon seit mehreren Jahren im Großen bestand. Mit der praktischen Seite des Gegenstandes beschäftigten sich alsbald Blochmann in Dresden und Knoblauch in Frankfurt, hatten jedoch erst große Mühe, und zwar Blochmann 1828 in Dresden und Knoblauch und Schiele in Frankfurt in demselben Jahre die Gasbeleuchtung einzuführen, nachdem dies bereits im Jahre 1826 von einer englischen Compagnie (Imperial-Continental-Gasassociation) in Hannover und Berlin geschehen.

Von den zur Zeit vorhandenen Gasanstalten in Deutschland (etwa 350) verwenden die meisten Steinkohlen als Rohmaterial, z. B. im Jahre 1862 an $7\frac{1}{2}$ Millionen Ctnr. Steinkohlen, wovon etwa 46 Proc. aus England kommen.

Während bereits schon früher Versuche angestellt sein mögen, Leuchtgas aus Holz darzustellen, so hat doch erst Pettenkofer 1848 die Principien festgestellt, unter denen sich ein hellleuchtendes Holzgas darstellen und anwenden läßt, nämlich die Anwendung der richtigen Temperatur, bis zu welcher die Holzdämpfe zu erhitzen sind, um nach der Condensation die hinreichende Menge schwerer Kohlenwasserstoffe im Leuchtgas zu haben, dann die Entfernung der in reichlicherer Menge sich bildenden Kohlensäure, welche den in der Flamme ausgeschiedenen Kohlenstoff oxydirt, und endlich die Weite und Oeffnung der Brenner. 1851 begann Pettenkofer die regelmäßige Beleuchtung des Bahnhofes in München. L. A. Riedinger bildete Pettenkofer's Erfindung zu einem praktischen Industriezweig aus und legte an 20 Holzleuchtgasfabriken an.

Materialien zur Leuchtgasbereitung. Zur Darstellung des Leuchtgases wendet man solche Substanzen an, welche bei der trocknen Destillation mit leuchtender Flamme brennende Gase liefern, die aber auch zu so billigen Preisen zu beziehen sind, daß das daraus erzeugte Gas den Consumenten zu hinreichend billigem Preise überwiesen werden kann, und dessen Leuchtkraft größer ist, als ein anderer für denselben Preis zu beschaffender Stoff.

Das Material ist um so werthvoller, je mehr, je billigeres und je leuchtenderes Gas man erhält, je gleichmäßiger das Material ist und je vortheilhafter sich die dabei erfolgenden Nebenproducte verwerthen lassen. Diesen Anforderungen entspricht am besten die Steinkohle und ist dieselbe deshalb am allgemeinsten im Gebrauch. Namentlich in den mittleren Städten Deutschlands und der Schweiz findet man wohl Gas aus Holz, dessen Darstellungsweise jedoch umständlicher ist (S. 1439). Torf und Braunkohlen sind meist nur versuchsweise zur Anwendung gekommen und haben namentlich wegen ihres Aschen- und schwieriger nutzbaren Verkohkungsrückstandes wenig Glück gemacht.

Von untergeordneter Bedeutung sind zur Zeit Fette, Oel (von Taylor 1815 angewendet), Harz, Theer, Pech, Schieferöl, Petroleum, Melasse, Knochen, Seifenwasser &c. Dieselben geben zum Theil, z. B. Harze, Fette, Petroleum &c., Gas von größerer Leuchtkraft und dasselbe bedarf auch nicht so umständlicher Reinigungsprocesse, als Steinkohlengas, aber ihre Anwendung ist nur durch günstige locale Verhältnisse bedingt, da die Kosten dieser Materialien meist bedeutender als die der Steinkohlen sind. Die Carburation, also Leuchtendmachung nicht leuchtender Gase (Wassergas aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend) durch Beimengung von schweren Kohlenwasserstoffgasen oder Auflösen geringer Mengen Benzol oder Naphtalin hat keine allgemeinere Anwendung gefunden.

A. Leuchtgas aus Steinkohlen*).

Trockne Destillation der Steinkohlen. Beim Erhitzen der Steinkohlen unter Luftabschluß ordnen sich die Elemente derselben nach den Gesetzen der Verwandtschaft anders an und es entstehen neue Verbindungen in gasförmigem, flüssigem und festem Zustande, deren Qualität und Menge hauptsächlich variirt nach der Beschaffenheit des Rohmaterials, der angewendeten Temperatur, der Zeitdauer der Erhitzung, dem Druck in den Retorten und der Chargengröße. Das Hauptproduct ist Leuchtgas, ein quantitativ wechselndes Gemenge von beim Verbrennen Kohlenstoff ausscheidenden und leuchtenden Kohlenwasserstoffverbindungen in Gasform (Elayl) und in Dämpfen (Benzol, Naphtalin &c.), sowie von brennbaren, nicht leuchtenden Gasen (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas &c.), verunreinigt durch Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Cyan, Schwefelverbindungen &c., wonach der Leuchtwerth des Gases hauptsächlich von den leuchtenden Kohlenwasserstoffverbindungen abhängt; doch spielt dabei auch die Flammentemperatur eine wichtige Rolle, auf welche anwesende brennbare, nicht leuchtende Gase wieder influiren. Als Nebenproducte (S. 143) erfolgen Theer, ammoniakalisches Wasser und Kohks.

a) Einfluß der Beschaffenheit des Rohmaterials**). Die verschiedene Zusammensetzung der

---

*) Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung von N. H. Schilling, Ingenieur und Director der Gasbeleuchtungsanstalt in München. Mit einer Geschichte der Gasbeleuchtung von Prof. Dr. F. Knapp. Zweite Auflage. Mit 70 lith. Tafeln und 310 in den Text gedruckten Holzschnitten, München 1866, Oldenbourg; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1861, Bd. 3, S. 211; Jahn, Die Gasbeleuchtung und Darstellung des Leuchtgases, Leipzig 1862; S. Clegg, Traité de la fabrication du gaz d'éclairage, Paris 1860; Oechselhäuser im Journ. f. Gasbeleuchtung 1861, Januar und Februar.

**) Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands &c. 2 Bde., S. 254, München 1865, Oldenbourg; Schilling, Untersuchungen über Gaskohlen, Mün-

Steinkohlen übt einen wesentlichen Einfluß auf die Güte und Menge des daraus erzeugten Leuchtgases.

Die Güte, d. h. der Lichteffect der Flamme, hängt wesentlich von der Menge des in der Flamme ausgeschiedenen Kohlenstoffs, von der Gasdichte und von der Flammentemperatur ab und ist ein verschiedener, je nach dem relativen Verhältniß zwischen den leuchtenden, den nicht leuchtenden brennbaren und die Leuchtkraft verringernden Gasen und Dämpfen.

Die Ausscheidung des Kohlenstoffs steht im Zusammenhange einmal mit dem Elaylgehalt des Gases, hauptsächlich aber mit der Menge der in den nicht leuchtenden Gasen diffundirten Dämpfe von Benzol, Naphtalin &c., während die Verbrennungstemperatur hauptsächlich abhängig ist von der Menge nicht leuchtender brennbarer Gase, namentlich Wasserstoff und Sumpfgas, auch Kohlenoxydgas, welche ersteren mit sehr hohem Wärmeeffect verbrennen und den ausgeschiedenen Kohlenstoff in starkes Glühen versetzen (vom pyrometrischen Wärmeeffect dieser Gase war S. 153 die Rede). Es kann danach ein Leuchtgas mit größerem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen einen geringeren Lichteffect geben, als ein daran ärmeres, wenn das Verhältniß der gleichzeitig vorhandenen nicht leuchtenden Gase eine nicht sehr große Wärmeentwicklung zuläßt, so daß der ausgeschiedene Kohlenstoff in der Flamme zu nicht so intensivem Glühen gebracht wird. Soll mit zwei Gasen von ungleicher Leuchtkraft ein gleicher Lichteffect erzielt werden, so müssen verschiedene Mengen derselben in gleichen Zeiträumen zur Verbrennung gebracht werden, z. B. von Holzgas dem Volum nach doppelt so viel, als von Bogheadkohlengas, durch ungleiche Flammenhöhe, Brenner mit ungleichen Ausströmungsöffnungen und dem entsprechender Luftzuführung. Wie später näher ausgeführt wird, beeinträchtigen die im Leuchtgas anwesenden übrigen Substanzen (Kohlensäure, Stickgas, Schwefelverbindungen) die Leuchtkraft des Gases durch Verdünnung.

Da mit dem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen das specifische Gewicht des Leuchtgases und damit die Leuchtkraft steigt, so hat man wohl ersteres als Maßstab zur Beurtheilung der Qualität des Leuchtgases genommen, was aber zu Irrthümern führt, weil einen wesentlichen Factor noch die durch die nicht leuchtenden Gase erzielte Verbrennungstemperatur bildet. Wie Fleck (l. c. S. 260) näher entwickelt hat, stehen Dichtigkeit und Verbrennungswärme in einem innigen Zusammenhang; die Leuchtkraft zweier Gase ist eine gleiche, wenn das Product aus Dichtigkeit und Verbrennungswärme ein gleiches ist.

Die Güte des Leuchtgases bestimmt man, worüber später Näheres, nach der Lichtmenge, welche ein gegebenes Volum Gas entwickelt (photometrisches Verfahren), oder man ermittelt nach Bunsen's gasvolumetrischem Verfahren seinen Gehalt an schweren und leichten Kohlenwasserstoffen, an Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Kohlensäure, oder aus dem Betrag der Bestandtheile, welche Chlor oder concentrirte Schwefelsäure absorbirt oder annähernd aus dem specifischen Gewicht, besser gleichzeitig mit der Verbrennungswärme, letztere nach Fleck durch Bestimmung der Verdampfungsfähigkeit für Wasser.

Auf das im Vorhergehenden mehrfach berührte Verhältniß von leuchtenden, nicht leuchtenden brennbaren und verunreinigenden Gasen im Leuchtgas, sowie auf die Ausbeute an demselben hat nun der Wasserstoffgehalt der Steinkohle, je nachdem derselbe im gebundenen oder disponiblen oder in beiden Zuständen darin vorkommt (S. 308), den größten Einfluß.

Der disponible Wasserstoff ertheilt der Kohle die Eigenschaft zu backen und liefert bei der trocknen Destillation Gase von hoher Leuchtkraft, während der gebundene nicht disponible Wasserstoff die Möglichkeit einer intensiveren Gasentwicklung bietet. Wird nämlich Steinkohle in einer Retorte erhitzt, so zersetzt sie sich zunächst an den Wänden der letzteren, dann bei ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit allmälig nach innen zu, indem sich der anwesende Sauerstoff theilweise mit Wasserstoff zu Wasser und mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbindet, während der vom Sauerstoff nicht aufgenommene Wasserstoff zum größten Theile mit Kohlenstoff oder mit Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengeht und mehr oder weniger complicirte Verbindungen erzeugt.

Die Complicirtheit der letzteren (die Theermenge) steigt, je langsamer vorschreitend der Vergasungsproceß erfolgt, also je weniger gleichmäßig die Temperatur in den einzelnen Schichten der Retortenbeschickung sich zeigt; je höher die Zersetzungstemperatur, desto einfacher die Zersetzungsproducte. Kommen dieselben, namentlich die im hinteren Theil der Retorte entwickelten, mit den glühenden Wandungen und der glühenden Kohle in Verbindung, so geben höher atomisirte Kohlenwasserstoffe (Benzin, Cymol, Toluol &c.) unter Abscheidung von Graphit einfachere Dampfcomplexe; Wasserdampf und Kohlenoxydgas setzen sich zu Kohlensäure und Wasserstoff um, während die Zersetzungsproducte, die sich in der Nähe des Ausgangs der Retorte erzeugt haben, unzerlegt in den Condensator gelangen. Eine zu stürmische Gasentwicklung, bei welcher die Zersetzungsproducte nicht hinreichend lange mit den glühenden Wänden und der glühenden Kohle in Berührung kamen, befördert die Theer- und Wasserbildung, womit die Gasausbeute abnimmt, und wirken in dieser Rücksicht lange Retorten günstiger als kurze. Je nach der Menge der in den Kohlen vorhandenen vergasbaren Bestandtheile bedürfen dieselben eine verschiedene Zersetzungstemperatur, welche um so höher zu halten ist, je reicher die Kohle an Kohlenstoff, also je geneigter dieselbe ist, höher atomisirte Zersetzungsproducte zu geben, welche weniger im gas- und dampfförmigen, als im flüssigen und festen Zustande erhalten werden.

Praktische Erfahrungen bestätigen den Zusammenhang zwischen Gasausbeute und Wasserstoffgehalt der Kohle, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

100 Pfd. aschenfreier Kohle liefern nach Fleck:

von Saarbrücken (Heinitz)....	605	Cubikfuß Gas	= 1000
„ Zwickau (Bürgerschacht)..	578	„ „	= 955
„ Stockheim	572	„ „	= 945

chen 1863; Erdmann, Ueber die Qualität und Quantität des aus verschiedenen Kohlensorten gewonnenen Leuchtgases im Polyt. Centralbl. 1860, S. 979.

von Old Pelton Main (Newcastle)	633	Cubikfuß Gas	=	1046
„ Boghead	964	„ „	=	1560
„ Pankrazgrube in Böhmen (Blattelkohle)	726	„ „	=	1200

1000 Pfd. Wasserstoff in der Kohle von Heinitz entsprechen:

884	„ „ „ „ „ „	Bürgerschacht,
983	„ „ „ „ „ „	Stockheim,
1285	„ „ „ „ „ „	Old Pelton Main,
2586	„ „ „ „ „ „	Boghead,
1328	„ „ „ „ „ „	Pankrazgrube.

Als gute Gaskohlen stehen in erster Linie die englischen Cannelkohlen, welche in Norddeutschland häufig zur Gasbereitung gebraucht werden, meist aus Newcastle (Pelton Main, Burnhorpe, Pelaw), wohl mit Zusatz von schottischen und anderen Cannelkohlen (Boghead, Leversons Walesend, Ramsay, Wigan). Die werthvollsten Gaskohlen finden sich in Deutschland in den oberen Flötzen des westphälischen Ruhrbeckens, als Uebergänge von Back- zu Sinterkohlen, etwas weniger gut sind die Saarbrücker Kohlen, dann folgen die Zwickauer und Plauenschen. In Böhmen finden sich unter dem Namen Plattenkohle Cannelkohlen. Die besten deutschen Gaskohlen gleichen etwa den geringeren englischen in Güte. Fleck bezeichnet nach seiner Nomenclatur (S. 308) als die geeignetsten Gaskohlen die Back- und Gaskohlen von mehr als 40 Th. disponiblem und mehr als 20 Th. gebundenem Wasserstoff auf 1000 Th. Kohlenstoff, sowie die Gas- und Sandkohlen mit weniger als 40 disponiblem und mehr als 20 gebundenem Wasserstoff.

Zu den Back- und Gaskohlen, welche sich nach Vorstehendem durch hohen Gehalt an disponiblem und gebundenem Wasserstoff auszeichnen und in Folge dessen viel Leuchtgas von hoher Leuchtkraft geben, rechnet Fleck die Kohle von Wolverhampton, Kohlen aus dem Zwickau-Chemnitzer Becken (Lehekohle vom Stölzelschacht, Schichtenkohlenflötz vom Auroraschacht rc.), aus dem Plauenschen Grunde (weiche Schieferkohle von Zaukeroda), aus Niederschlesien (Fuchsgrube, Bradeschacht rc.), aus Oberschlesien (Louisengrube Ober- und Unterflötz, Leopoldgrube Leopoldflötz, Leogrube Leoflötz rc.), aus Westphalen (Louise Tiefbau, Flötz Nr. 8), aus Saarbrücken (Gerhardgrube Heinrichflötz, Heinitzgrube Afterflötz, Augustflötz, Flötz Kallenberg rc.), aus dem Pilsener Kohlenbecken (Pankrazzeche Blattelkohle).

Die Gas- und Sandkohlen sind charakterisirt durch den höchsten Gehalt an gebundenem Wasserstoff, also auch durch einen größeren Sauerstoffgehalt und einen den Sinterkohlen nahezu entsprechenden geringen disponiblen Wasserstoffgehalt. In ihrer Zusammensetzung Braunkohlen, Torf und Holz ähnlich, geben sie eine große Gasausbeute, das Gas ist aber wegen der bei der Destillation stattfindenden Reaction des reichlich gebildeten Wasserdampfes auf Kohlenoxydgas reich an Kohlensäure und Wasserstoff und läßt sich behuf Entfernung der ersteren schwieriger reinigen, wie das Holzgas lehrt. Als solche Gas- und Sandkohlen führt Fleck solche auf von Seaton Dampfkesselkohle von Northumberland, vom Ten-Yard-Flötz bei West Bromwich, von Airshire in Schottland, aus dem Zwickauer Kohlenbecken (Segengottesflötz, erstes und zweites Flötz des Bürgerschachtes, Abtheilung A und B vom tiefen Planitzer Flötze), aus dem Plauenschen Grunde (schwarzharte Schieferkohle von Hänichen), aus Niederschlesien (Fuchsgrube zweites Flötz, Heydtschacht siebentes Flötz, Wrangelschacht Friederikenflötz), aus Oberschlesien (Hoymgrube Hoymflötz, Faustagrube Faustaflötz, Königin Louisengrube Heinitzflötz rc.), Hannöversche und Schaumburger Kohlen Bröner Zechen), ferner diverse Kohlen aus Saarbrücken, Böhmen und Mährisch-Ostrau.

Wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, geben sauerstoffarme, also an disponiblem Wasserstoff reiche Kohlen verhältnißmäßig mehr Sumpfgas als Kohlenoxyd und Wasserstoff, dagegen sauerstoffreiche verhältnißmäßig weniger Sumpfgas. So enthält Holzgas dem Volum nach etwa 3 Mal so viel Kohlenoxyd und Wasserstoff als Sumpfgas, Torfgas nahezu gleiche Mengen, dagegen Bogheadkohle 3 Mal so viel Sumpfgas als Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Nachfolgende Tabelle ergiebt die Zusammensetzung des Leuchtgases nach Volumprocenten aus verschiedenen Materialien:

	Schweres Kohlenwasserstoffgas.	Leichtes Kohlenwasserstoffgas.	Kohlenoxydgas.	Wasserstoffgas.	Kohlensäure.	Stickgas.	Spec. Gew.	Leuchtkraft.	Analytiker.
Holzgas	7,70	9,45	61,79	18,43	2,21	0,42	—	—	Pettenkofer.
„ rohes	7,93	25,32	28,21	13,53	25,01	—	—	—	„
„ gereinigtes	10,57	33,76	37,62	18,05	—	—	—	—	„
Buchenholzgas	6,50	27,29	41,94	24,27	—	—	—	—	Reissig.
Birkenholzgas	8,08	22,64	35,99	33,29	—	—	—	—	„
Tannenholzgas	8,45	22,40	38,25	30,99	—	—	—	—	„
Torfgas	9,52	42,65	20,33	27,50	—	—	—	—	„
„	13,16	33,00	18,34	35,18	—	0,32	—	—	„
Gewöhnliche Kohlen. Newcastle, Pelton	3,87	32,87	12,89	50,05	0,32	—	0,4152	2,82	Frankland.
„	3,05	41,50	7,32	47,60	0,53	—	0,4082	2,60	„
„	3,56	35,28	7,40	51,24	0,28	2,24	0,3761	2,82	„
„	3,53	35,25	8,95	51,81	—	0,46	0,3916	2,88	„
Hulton Cannel	5,50	40,12	8,23	45,74	0,41	—	0,4353	2,86	„
Wigan „	10,81	41,99	10,07	35,94	1,19	—	0,5186	4,48	„
Newcastle „	9,68	41,38	15,64	33,30	—	—	0,5669	4,52	„
Methyl „	14,48	38,75	13,40	33,32	0,05	—	0,5462	5,41	„

	Schweres Kohlenwasserstoffgas.	Leichtes Kohlenwasserstoffgas.	Kohlenoxydgas.	Wasserstoffgas.	Kohlensäure.	Stickgas.	Spec. Gew.	Leuchtkraft.	Analytiker.
Newcastle Cannel	13,06	51,20	7,85	25,82	0,13	1,94	0,6009	6,88	Frankland.
Lesmahago „	16,31	42,01	14,18	26,84	0,66	—	0,6649	3,98	„
Boghead „	24,50	58,38	6,58	10,54	—	—	0,6941	7,41	„
Petroleumgas	31,60	45,70	—	32,70	—	—	—	—	Bolley.
„ amerikanisches, ungereinigt	26,48	40,50	17,07	12,75	3,01	0,22	—	—	Silberschmid.
„ „ gereinigt	27,18	41,31	17,47	13,26	—	0,52	—	—	„
Schieferölgas	25,30	64,80	6,65	3,05	0,20	Spur	—	—	Reissig.

Landolt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 259) untersuchte gereinigtes Kohlengas von Heidelberg (1 bis 4) und **Wunder** solches von Chemnitz (5 und 6).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasserstoff	39,30	41,04	44,00	41,37	51,29	50,08
Methylwasserstoff	40,56	40,71	38,40	38,30	36,45	35,92
Kohlenoxyd	4,95	7,64	5,73	5,56	4,45	5,02
Elayl	4,04	5,10	4,13	5,00	4,91	5,33
Ditetryl	3,15	2,18	3,14	4,34		
Stickstoff	8,00	2,75	4,23	5,43	1,41	1,89
Sauerstoff	—	—	—	—	0,41	0,54
Kohlensäure	—	—	0,37	—	1,08	1,22

Landolt fand in mehreren Proben Kohlengas dem Gewichte nach:

Kohlenstoff	57,53	61,92	60,78	61,62
Wasserstoff	20,45	21,50	21,98	20,97
Sauerstoff	5,74	10,70	8,02	6,41
Stickstoff	16,28	5,88	9,22	11,00

Nach **Lange** (Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, 205) enthält das Leuchtgas im dunklen Kegel eines **Bunsen'schen** Gasbrenners:

Elayl	5,24
Ditetryl	2,38
Kohlenoxyd	8,58
Wasserstoff	37,46
Grubengas	40,70
Stickstoff	5,64
	100,00

Die **Ausbeute an Gas**, welche verschiedene Kohlensorten im Kleinen und im Großen liefern, ergeben nachfolgende Zusammenstellungen, wobei zu bemerken, daß nur die wirklichen Betriebsresultate einen maßgebenden Werth für die praktische Gasindustrie haben und die Resultate von Versuchen im Kleinen, weil dabei eine Menge einschlagender Verhältnisse unberücksichtigt bleiben müssen, vorsichtig aufzunehmen sind.

Name der Kohle.	Ausbeute aus einer Tonne Kohle.				1 C.-F. Gas = Gran Spermaceti.	Verbrauch an Gas in C.-F. pr. Stunde, um eine Lichtstärke von 12 Kerzen zu erzeugen.	Werth des Gases aus 1 Tonne Kohlen, in Pfunden Spermaceti.
	Cubikfuß Gas.	Pfunde Kohks.	Pfunde Theer.	Pfunde Ammoniak-Wasser.			
Boghead Cannel	13,334	715	733,3	—	1109	1,3	2057
Newcastle	9,833	1426	98,3	60	606	2,37	851
Wigan Cannel — Ince Hall	10,850	1332	218,3	161,6	465,8	3,09	718
Lochgelly „	8,331	1245	225	340	439	3,28	522
Mischung aus 7/8 Lochgelly und 1/8 Boghead	9,055	1200	400	170	695	2,07	899
Mischung aus 9/10 Lochgelly und 1/10 Boghead	9,050	1205	335	290	600	2,4	774
Mischung aus 11/12 Lochgelly und 1/12 Boghead	9,750	1240	227	270	443	3,25	617
Pelton Main	9,500	1540	112,5	112,5	311	4,7	422
Mischung aus 3/4 Pelton und 1/4 Boghead	12,800	1366	206,6	116,6	553	2,6	1009

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der von **Barlow** bei der Gasbereitung bei Anwendung verschiedener Sorten von Kohlen erhaltenen Resultate:

Name der Kohle.	C.-F. Gas pr. Tonne.	Spec. Gew. des Gases.	Gewicht des Gases in Pfunden pr. Tonne Kohlen.	Beobachter.
Newcastler Kohlen.				
Englische Backkohle	8,000	0,420	257	Dr. Fyfe.
Newcastle Kohlen	11,648	,675	423	Joseph Hedley.
Pelaw bei Newcastle	11,424	,444	389	„ „
Pelton	11,424	,437	382	„ „
Blenkinsopp bei Carlisle	11,200	,521	447	„ „
Newcastle Kohle	8,500	,412	268	Ausbeute in London 1837.
Wallsend, Newcastle	12,000	,490	550	Clegg.
Pelton	11,000	,430	363	Verfasser der „Chemie der Gaserleuchtung" im Journal of Gas-lighting.
Leverson	10,800	,425	353	
Washington	10,000	,430	330	

Name der Kohle.	C.-F. Gas pr. Tonne.	Spec. Gew. des Gases.	Gewicht des Gases in Pfunden pr. Tonne Kohlen.	Beobachter.
Pelaw	11,000	0,420	355	Verfasser der „Chemie der Gaserleuchtung" im Journal of Gas-lighting.
New Pelton	10,500	,415	335	
Dean's Primrose	10,500	,430	347	
Garresfield	10,500	,398	321	
Gosforth	10,000	,402	308	
West Hartley	10,500	,420	339	
Hasting's Hartley	10,300	,421	333	
Blenkinsopp	9,700	,450	335	
Berwick und Craister's Wallsend	12,507	,470	449	Clegg.
Pelaw Main	12,400	,420	399	"
Russell's Wallsend	12,000	,418	384	"
Ellison's Main	11,200	,416	357	"
Felling Main	11,200	,410	351	"
Pearith's Wallsend	11,147	,410	350	"
Dean's Primrose	11,120	,410	349	"
Penton Main	10,987	,420	337	"
Eden Main	10,400	,400	318	"
Heaton Main	10,400	,410	326	"
	9,000	—	—	Durchschnittliche Ausbeute der Phönix Company im Jahre 1848.
Parrot oder Cannelkohlen.				
Yorkshire Parrot	11,000	—	—	Dr. Fyfe.
Wigan Cannel	9,500	,460 bis ,520	357	"
Schottische Parrot	9,500	,640	466	"
Ramsay's Newcastle Cannel	9,746	,554 bis ,580	423	"
Lochgelly Parrot	9,123	,567	396	"
Lesmahago Cannel, erster Versuch	11,681	,540	483	Wright.
Lesmahago Cannel, zweiter Versuch	9,878	,650	492	"
Ramsey's Newcastle Cannel	9,016	,604	417	"
" " "	9,333	,598	427	Kay, Dirigent der Dundee Gasanstalt.
" " "	9,667	,731	541	Leeson, Miller, Palmer.
Lesmahago Cannel	11,312	,737	638	Joseph Hedley.
Cannel aus Wales	11,424	,737	645	" "
Wigan Cannel	11,200	,606	520	" "
" "	9,500	,580	422	Liverpooler Neue Gasgesellschaft.
Wemyß Cannel	10,976	,670	563	Wright.
" "	10,192	,691	538	"
Wigan Cannel	9,408	,478	344	"
Knightswood Cannel	9,720	,590	439	"
Boghead Cannel	15,000	,752	866	Evans, Dirigent der Westminster Gasanstalt. (Durchschnitt von 3 Versuchen.)
Lesmahago Cannel	13,500	,642	666	" " "
" "	13,200	,618	627	" " "
Capeldrae Cannel	14,400	,577	638	" " "
Arniston Cannel	12,600	,626	606	" " "
Ramsay Cannel	10,300	,548	433	Evans.
Wemyß Cannel	14,300	,580	637	"
Kirkneß Cannel	12,800	,562	552	"
Knightswood Cannel	13,200	,550	558	"
Wigan Ince Hall Cannel	11,400	,528	461	"
Pelton Cannel	11,500	,520	459	Joseph Hedley.
Leverson Cannel	11,600	,523	466	" "
Washington Cannel	10,500	,500	403	" "
Wigan Cannel	14,453	,640	708	Clegg.
" "	14,267	,610	664	"
Schottische Cannel	14,000	,580	622	"
" "	13,813	,500	529	"
Kohlen aus Derbyshire, Wales, Staffordshire und andere Sorten.				
Derbyshire tiefes Flötz	9,400	,424	308	Wright.
Brymbo zwei Ellen Flötz	8,880	,463	315	"
Powell Kohle Beschickung von 2 Ctnr. pr. 5 Stunden	10,165	,459	357	"
Powell Kohle Beschickung von 1½ Ctnr. pr. 5 Stunden	8,250	,470	296	"

Name der Kohle.	C.-F. Gas pr. Tonne.	Spec. Gew. des Gases.	Gewicht des Gases in Pfunden pr. Tonne Kohlen.	Beobachter.
Bickerstaff Liverpool	11,424	0,475	415	Hedley.
Neath Süd-Wales	11,200	,468	401	"
West Bromwich	6,500	,453	226	Parlamentsbericht der Anstalten von Birmingham und Staffordshire.
Macclesfield	6,720	—	—	Parlamentsbericht.
Stockport	7,800	,539	322	
Mischung von Oldham, Watergate und Wigan	9,500	,534	388	Parlamentsbericht von Manchester.
Ormskirk	8,200	,462	290	Parlamentsbericht der alten Liverpooler Gesellschaft.
Lowmoor	8,000	,420	257	Parlamentsbericht von Bradford.
Leeds Kohle	6,500	,530	263	Parlamentsbericht von Leeds.
Mischung von Cannel und gewöhnlicher Kohle	8,000	,466	285	Parlamentsbericht von Sheffield.
Weiche Kohle aus Derbyshire	7,500	,528	303	Parlamentsbericht von Leicester.
" "	7,000	,448	240	Parlamentsbericht von Derby.
" "	7,000	,424	227	Parlamentsbericht von Nottingham.
Staffordshire Kohlen.				
South's	10,933	,398	333	Wright.
" zweite Sorte	10,667	,395	322	"
" dritte Sorte	10,667	,390	218	"
" vierte Sorte	9,600	,320	235	"
Forest of Dean	10,133	,350	271	"
" zweite Sorte	10,133	,360	279	"
Kohlen aus Wales.				
Erste Sorte	10,000	,385	295	"
Zweite Sorte	10,133	,380	295	"

Die nächste Tabelle giebt die Resultate der Versuche nach Wright:

	Lesmahago Cannel.		Ramsay's Newcastle Cannel.	Derbyshire (tiefes Flöz).	Wemyß Cannel.		Wigan Cannel.
	(Versuch 1.) Pfd. pr. Tonne.	(Versuch 2.) Pfd. pr. Tonne.	Pfd. pr. Tonne.	Pfd. pr. Tonne.	(Versuch 1.) Pfd. pr. Tonne.	(Versuch 2.) Pfd. pr. Tonne.	Pfd. pr. Tonne.
Kohks	1091	1064	1435	1335	1124,5	1188	1326
Gas	463	483,5	410	300	551,4	528	338
Theer	594	603	295	219	224,0	197	250
Ammoniakwasser	4,5	4,5	6,72	179	—	—	—
Verlust	87,5	85	93,28	207	340,1	327	326
	2240	2240	2240	2240	2240	2240	2240
Cubikfuß Gas	11,681	9,878	9,016	9,400	10,976	10,192	9,408
Spec. Gewicht	0,540	0,650	0,604	0,424	0,670	0,691	0,478

Die beiden folgenden Tabellen nach Fife enthalten außer der Menge des Gases, welche aus einer Tonne Kohlen dargestellt werden kann, auch die Quantität des Gases, welche durch Chlor (S. 1442) verdichtet wird, und weist somit die Leuchtkraft nach, indem das ölbildende Gas und die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bei der Vermischung mit Chlor ein ölartiges Fluidum bilden, wodurch das Volum des Gases um ein Entsprechendes verringert wird. Außerdem ist dabei die Zeit berücksichtigt, welche ein Cubikfuß Gas bedarf, um mit einem Strahlenbrenner und fünfzölliger Flamme consumirt zu werden.

Name der Kohle.	Cubikfuß Gas pr. Tonne.	Comparativer Werth der Kohlen nach der Ausbeute.	Spec. Gew. des Gases.	Condensation durch Chlor in Procenten.	Dauer der Verbrennung eines Cubikfußes.	Comparativer Werth des Gases nach der Condensation.	Comparativer Werth des Gases nach der Dauer der Verbrennung.	Comparativer Werth des Gases nach der Condensation und dem Consum.	Comparativer Werth der Kohlen pr. Tonne mit Berücksichtigung der Condensation und d. Consums.
					M. S.				
Yorkshire Cannel	11,500	1,28	0,451	7,66	45	0,85	0,92	0,78	1,00
Knightswood	8,960	1,00	0,557	0,9	48	1,00	1,00	1,00	1,00
Lochgelly	9,123	1,01	0,567	14,5	65,30	1,66	1,36	1,95	1,11
Marq. Lothian	10,000	1,11	0,556	13	60	1,44	1,25	1,80	2,00
Torryburn	11,200	1,24	0,624	13	57,30	1,44	1,19	1,71	2,13
Monkland	10,190	1,13	0,667	16	67	1,77	1,4	2,01	2,29
Arniston	10,640	1,18	0,637	17,5	68,30	1,94	1,41	2,03	2,41
Wemiß	10,080	1,12	0,642	19,5	75	2,16	1,56	2,24	2,54
Kirkneß	9,620	1,07	0,711	20,75	80,18	2,30	1,67	2,40	2,58

Die zweite Tabelle nach Fyfe zeigt außer den Daten der vorigen auch den Leuchtwerth, auf Spermaceti-Kerzen berechnet:

Name der Kohle.	Cubikfuß Gas pr. Tonne.	Spec. Gew. des Gases.	Condensation durch Chlor in Procenten.	Dauer der Verbrennung eines Cubikfußes mit fünfzölliger Flamme.	Leuchtkraft eines Cubikfußes in Spermacetikerzen von 120 Gran pr. Stück.	Werth eines Cubikfußes in Granen Spermaceti.	Comparativer Werth eines Cubikfußes in Granen Spermaceti.	Werth einer Tonne Kohlen in Pfunden Spermaceti.	Comparativer Werth der Kohlen.	Pfund Kohks pr. Tonne.	Nicht flüchtiger Kohlenstoff der Kohlen in Procenten.	Aschengehalt der Kohlen in Procenten.	Pfunde Schwefel in einer Tonne Kohlen.
				M. S.									
Pelton-Kohle	9,746	555	6,5	50,40	3,125	382,2	1	532	1	1,563	—	—	—
Ramsay's Newcastle.	9,692	625	13,25	60,40	3,33	399,6	1,04	553	1,04	1,520	—	—	—
Wigan Cannel	12,010	566	9,9	52,5	3,04	365,4	0,95	627,4	1,17	1,360	55	7,1	—
Donibristle Cannel.	9,923	593	9	51,5	7,51	901,2	2,35	1277,5	2,4	1,220	49,22	4,28	8,5
Lesmahago Cannel.	10,176	669	17	60	8,77	1058,8	2,75	1539,5	2,87	1,360	42,44	4	—
Capeldrae I.	11,500	644	18	65,25	8,312	997,4	2,61	1638,7	3,08	0,999	33,2	7,7	7,7
Capeldrae II..	9,670	650	17,8	73,37	10,01	1201,2	3,24	1670,3	3,18	1,256	23,9	24,5	
Boghead	15,426	726	23,37	84,44	10,38	1245,6	3,25	2755,6	4,3	0,760	9,25	21,7	8

Die Ausbeute an Gas aus einigen deutschen Kohlensorten ist von Stein bestimmt worden. Er erhielt folgende Resultate:

	Bezeichnung der Kohlen.	Cubikfuß Gas aus 1 Pfd. Kohlen.	Spec. Gew. des Gases.	Kohksausbeute in Procenten.
Aus dem Zwickauer Becken.	Pechkohle aus dem zweielligen Flötz zu Oberhohndorf	4,4	0,616	50
	Pechkohle aus dem dreielligen Flötz daselbst	3,9	0,601	50
	Beste Gaskohle aus diesen beiden Flötzen	4,8	0,709	55
	Schichtenkohle vom Hoffnungsflötze des Hoffnungsschachtes	4,8	0,549	55
	Pechkohle aus der unteren Abtheilung des tiefen Planitzer Flötzes	3,0	0,626	60
	Schmiedekohle aus der oberen Abtheilung desselben Flötzes	3,0	0,509	60
	Kohle vom Amandusflötze	4,5	0,623	55
	Kohle vom zweiten Flötze des Bürgergewerkschaft-Schachtes	4,1	0,614	56
	Kohle vom oberen Flötze desselben Schachtes	3,7	0,611	55
Aus dem Plauenschen Becken.	Gaskohle vom Hänichener Schachte	3,7	0,611	62,5
	Weicher Schiefer vom Oppelt-Schachte	4,3	0,609	55
	Gaskohle vom Moritz-Schachte in Gittersee	3,6	0,581	60
	„ „ Reinhold-Schachte am Windberge	3,6	0,595	68,75
	Kohle vom Döhlener Kunstschachte	4,0	0,598	56,25
	„ „ Augustus-Schachte in Burgk	3,9	0,578	68,75
	„ „ Wilhelminen-Schachte	3,7	0,611	67,50
	„ „ Albertschachte	3,4	0,566	61,25
	Gaskohle vom Windberg-Schachte	4,3	0,613	65

Nach Schilling liefern die besten westphälischen Gaskohlen des Ruhrbeckens vom Zollcentner 490 bis 500 Cubikfuß engl. Gas und bis 70 Proc. Kohks von variabler Qualität; Saarbrücker Kohlen (Heinitzgrube) 470 bis 480 Cubikfuß Gas und 60 Proc. gute Kohks; sächsische Kohlen 435 bis 445 Cubikfuß Gas und 50 bis 60 Proc. Kohks; Newcastler Backkohlen (Pelton Main) 500 Cubikfuß Gas und 70 Proc. Kohks; Bogheadkohle 620 und böhmische Plattenkohle 633 Cubikfuß Gas. Zur Erzeugung von 1 Cubikmeter Gas sind etwa erforderlich $2\frac{1}{2}$ Kil. Bogheadkohle, 3 bis 3,2 Kil. englische Cannelkohle, $3\frac{1}{2}$ Kil. geringere englische und beste deutsche Kohle, 4 Kil. geringere deutsche Kohle (z. B. die sächsische). Auf dem Centralbahnhofe in Hannover giebt 1 Cubikfuß Kohle von 41 Pfd. 120 Cubikfuß, in Bremen 1 Pfd. eines Gemenges von Harz, Steinkohlen und Theer 3 bis 4 Cubikfuß, in Dresden 1 Cubikfuß Kohle 162 Cubikfuß, in Zwickau 123, 1 Cubikfuß eines Gemenges von Deister und Schaumburger Kohlen 155 Cubikfuß Leuchtgas (Dingler's Journ. 143, 400).

Während durch längeres Lagern der Kohlen an der Luft wegen Entwicklung kohlenstoffhaltiger Gase ihre Qualität leidet (S. 326) und es sich deshalb meist empfiehlt, frisch geförderte Kohle zur Gasbereitung behuf Erzielung einer größeren Ausbeute an Gas zu verwenden, so sind doch auch vereinzelt entgegengesetzte Erfahrungen gemacht. Nach Schiele verarbeitet sich z. B. die Kohle von der Grube Zollverein in Westphalen frisch weniger vortheilhaft, als wenn sie zuvor 2 bis 3 Monate gelagert hat.

Einen Einfluß auf den Werth der Kohle übt noch ein Gehalt an Schwefelkies. Derselbe trägt zur Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas bei, welche beide beim Verbrennen des Gases schweflige Säure geben. Diese verdirbt die Luft für die Respiration, bringt Husten- und Erstickungsanfälle hervor, schadet dem Wachsthum der Pflanzen, bleicht manche Farben, beschleunigt das Rosten der Metalle oder verwandelt ihre Oberfläche in Schwefelmetalle. Bei guter Reinigung des Gases befinden sich jedoch Schwefelverbindungen nur in solchen Spuren darin,

daß sie auf empfindliche Farben, z. B. der Seidenwaaren, nicht den mindesten Einfluß ausüben. Umfangreiche Versuche haben dargethan, daß Gemäldegalerien ohne Bedenken mit Gas erleuchtet werden können, wenn die Flammen sich in einiger Entfernung von den Gemälden befinden und die Räume zur Beseitigung der Hitze, welche weit mehr einwirkt, als ein Schwefelgehalt des Leuchtgases, gut ventilirt werden. Eiserne Retorten zur Destillation angewendet, werden vom Schwefel angegriffen. Steinkohlen von Gasforth lieferten nach Bunsen und Playfair 68,98 Kohks, 12,24 Theer, 5,57 Wasser, 7,02 leichten Kohlenwasserstoff, 1,13 Kohlenoxydgas, 1,07 Kohlensäure, 0,75 schweren Kohlenwasserstoff, 0,55 Schwefelwasserstoff, 0,50 Wasserstoff, 0,21 Ammoniak und 0,03 Stickstoff.

Ein hygroskopischer Wassergehalt der Kohlen hat bei der Gasbereitung störende Einflüsse; einmal begünstigt entstandener Wasserdampf die Bildung von eine umständlichere Reinigung veranlassender Kohlensäure, dann bindet der Dampf viel Wärme, die Temperatur sinkt, die Bildung der genannten Gase, namentlich durch höhere Kohlenstoffverbindungen wird gestört und unter Vermehrung des Theers wird die Gasausbeute geringer.

Mit steigendem Aschengehalt der Kohlen vermindert sich die Gasausbeute und die Qualität der Kohks.

b) Einfluß der Temperaturhöhe. Diese influirt wesentlich auf Qualität und Menge des Gases und ihre Höhe richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit der Kohlen (S. 1442). Wie bereits bemerkt, entstehen beim Erhitzen der Kohlen in luftdicht verschlossenen Retorten unter Mitwirkung des hygroskopischen Wassers und der im Gefäße etwa enthaltenen atmosphärischen Luft aus den Elementen der Kohle (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Eisen und erdigen Theilen) durch Umsetzung neue Verbindungen, deren Zusammensetzung, außer von der Zusammensetzung der Kohle und ihrer verschiedenen Dichtigkeit und davon abhängender Wärmeleitungsfähigkeit, je nach der Zersetzungstemperatur variirt. Bei niederer Temperatur treten complicirter zusammengesetzte Verbindungen in Gestalt von mehr Flüssigkeiten (Theer) und weniger Gas auf, welche sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohlenstoff (Retortengraphit) zu einfach gepaarten Atomcomplexen, wie Sumpfgas, Wasser, Kohlensäure &c. spalten, und letztere unter dem Einfluß glühender Kohle sich in Wasserstoff und Kohlenoxydgas verwandeln.

Als ölige kohlenstoffreiche Verbindungen des Wasserstoffs entstehen anfangs im Theer z. B.:

		Siedpunkt.
Benzin	$C_{12}H_6$	82° C.
Toluol	$C_{14}H_8$	110
Xylol	$C_{16}H_{10}$	126
Cinnol	$C_{18}H_{12}$	148
Cymol	$C_{20}H_{14}$	171
Chrysen	$C_{12}H_4$	232
Naphtalin	$C_{20}H_8$	222
Paraffin	$C_{24}H_{24}$	370

Diese Verbindungen, sowie die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$ (Propylen, Amylen, Butylen &c.) scheiden, wie bemerkt, beim Durchgang durch die glühenden Retorten Graphit ab und wandeln sich in leichtes Kohlenwasserstoffgas C_2H_4, schweres Kohlenwasserstoffgas und Aethylwasserstoff C_4H_6 um; so giebt z. B. Butylen $C_8H_8 = 4\,C + C_4H_8$ (Sumpfgas), Benzin $C_{12}H_6 = 8\,C + C_4H_6$ (Aethylwasserstoff).

Sauerstoffreiche Kohlen liefern besonders Carbolsäure $C_{12}H_6O_2$ (bis zu 20 Proc. in den schweren Theerölen) und der Stickstoffgehalt trägt zur Bildung flüchtiger Basen bei, als:

Cryptidin	$C_{22}H_{11}N$	Lutidin	$C_{14}H_9N$
Lopidin	$C_{20}H_9N$	Anilin	$C_{12}H_7N$
Collodin	$C_{16}H_7N$	Picolin	$C_{12}H_7N$
Leukolin	$C_{18}H_7N$	Pyridin ...	$C_{10}H_5N$

Ein Schwefelgehalt giebt zur Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff Veranlassung; neuere Untersuchungen haben die ältere Ansicht nicht bestätigt, daß Gase bei höherer Temperatur mehr Schwefelkohlenstoff enthalten, als solche von minderer.

Da nun die Leuchtkraft des verbrennenden Gases durch eine Kohlenausscheidung aus dem vorhandenen Elaylgas und aus Theerölen von niedrigem Siedpunkte (Benzin, Propylen, Butylen &c.) oder aus leicht sublimirenden Substanzen (Naphtalin) hervorgebracht wird, welche dampfförmig in den nicht leuchtenden Gasen (Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas) diffundirt verweilen, so darf bei der Leuchtgasbereitung die Temperatur eine gewisse Grenze nicht übersteigen, sonst geben die genannten diffundirten Substanzen zu viel Kohlenstoff ab und die Leuchtkraft wird geschwächt, während die Gasausbeute zunimmt.

Nach den Untersuchungen von Marchand verliert z. B. ölbildendes Gas in der Weißglühhitze die Hälfte, und bei längerer Dauer derselben den ganzen Betrag seines Kohlenstoffgehalts, indem es in Sumpfgas und zuletzt in Wasserstoffgas übergeht.

Während fette Kohlen schon bei 50° C. Gas entwickeln können, so wird diese Entwicklung von 100° an merklicher, noch unter Rothglühhitze erhält man nebst wenig Kohlenwasserstoffgasen schon flüssige Producte, welche letztere mit steigender Temperatur zurücktreten, während die Gasmenge sich vermehrt. Als die richtigste Temperatur zur Gaserzeugung hat sich die zwischen Kirschroth- und Weißglühhitze mitten inne stehende Gelbrothgluth (900 bis 1000°) erwiesen, welche sich dem praktischen Gasmacher als solche zu erkennen giebt, wenn er nach dem Leeren der Retorte gerade noch die Umrisse des Bodens deutlich erkennt, während allzu große Hitze ein das Auge genirendes Flimmern hervorbringt. Bei ruhigem Feuer müssen sich während des Betriebes durch die Schaulöcher alle Umrisse im Innern noch klar erkennen lassen. Eine zu niedrige Temperatur hat geherrscht, wenn sich beim Oeffnen der Retorte eine merkliche Theerlage im Mundstück befindet.

Thonretorten erfordern eine höhere Temperatur als eiserne und geben mehr und gleich gutes Gas. Da ein großer Theil der entwickelten Gase und Dämpfe mit den Retortenwänden nicht in Berührung kommt und durch den Vergasungsproceß eine Abkühlung herbeigeführt wird, so zeigen die Retortenwände nach dem Leeren immer eine höhere Temperatur an, als im Innern der Masse herrscht.

c) Einfluß der Zeitdauer der Erhitzung. In Folge der ungleichmäßigen Erwärmung des die Wärme schlecht leitenden Inhalts der Retorten selbst bei ganz gleichmäßiger Feuerung zeigt sich das Leuchtgas in den verschiedenen Perioden der Erhitzung der Qualität und Quantität nach variabel. Bis zu einer gewissen Zeit behält das Gas seine Leuchtkraft, über diese hinaus nimmt die Güte des Gases unter Vermehrung der Gasausbeute ab, weshalb man in der Praxis selten (nur bei Cannelkohlen) das Erhitzen so weit fortsetzt, bis die Gasentwicklung völlig aufhört.

Nach den Untersuchungen von Schilling geben:

	eine höhere Gasausbeute.	eine geringere Leuchtkraft.
Zwickauer Kohlen von	18 Proc.	14 Proc.
Saarbrücker Kohlen von	18 „	21 „
Böhmische Kohlen von	25 „	30 „
Old Pelton Main Kohlen von	24 „	38 „
Westphälische Kohlen von	15 „	40 „
Niederschlesische Kohlen von	20 „	42 „
Stockheimer Kohlen von	29 „	62 „

Die Zeitdauer, wie lange das Erhitzen, ohne die Leuchtkraft des Gases zu gefährden, geschehen soll, ist um so kürzer, je kleiner die Ladung und je höher die Temperatur, variirt jedoch nach der Beschaffenheit der Kohlen und ist auszuprobiren.

Erfahrungsmäßig lassen sich sauerstoffreichere Kohlen vollständiger entgasen als die daran armen Backkohlen, indem wahrscheinlich in Folge der geringeren Wärmeleitungsfähigkeit in der Masse die Vergasung gleichmäßiger und die Umsetzung der höher gekohlten Producte in einfachere vollständiger vor sich geht als in den Backkohlen, welche bei größerer Dichtigkeit rascher zersetzt werden und bei minderem Wasserstoffgehalt zuletzt meist nur noch Sumpfgas geben. Ist der disponible Wasserstoffgehalt indeß bedeutend, wie in der Bogheadkohle, so erzeugt sich in Folge der Bildung leichter Theeröle ein Leuchtgas, welches eine starke Verdünnung durch nicht leuchtende Gase verträgt, ohne an Leuchtkraft wesentlich zu verlieren. Die Cannelkohlen, welche zum Backen am wenigsten geneigt sind, vertragen das völlige Abtreiben des Gases am besten und entgasen am schnellsten, die Backkohlen um so langsamer, je mehr sie zum Backen geneigt sind.

Die meisten von Schilling (siehe nächstfolgende Tabelle) untersuchten Kohlen hörten auf nach $4^1/_4$ bis $4^1/_2$ Stunden Gas zu geben, Bogheadkohle und einige Zwickauer schon nach $3^1/_4$ bis $3^1/_2$, Cannelkohlen nach $3^3/_4$ bis 4 Stunden, und nur wenige im letzten Viertel der fünften Stunde.

Daß die Leuchtkraft und auch das specifische Gewicht mit der Dauer der Charge abnimmt, hat seinen Grund darin, daß die im Anfang sich reichlich entwickelnden und im Gas diffundirenden Theerdämpfe (S. 1454) mit dem Fortschreiten der Destillation abnehmen und somit das Gas an höheren Kohlenstoffverbindungen ärmer wird.

Henry fand, daß die durch Chlor absorbirbaren Theile (schwere Kohlenwasserstoffe) in der ersten und fünften Stunde der Destillation sich verhalten wie 12:7 Proc., die specifischen Gewichte wie 0,62 bis 0,65 : 0,5, wobei sich auch der Gehalt an Sumpfgas immer mehr verminderte, Kohlenoxyd- und namentlich Wasserstoffgas aber zunahmen. Erdmann fand von der ersten bis sechsten Stunden eine Abnahme des specifischen Gewichts von 0,60 auf 0,30. Um diesem Uebelstande, daß die zuletzt erhaltenen Gase weniger Leuchtkraft besitzen, zu begegnen, hat Blochmann eine gemischte Chargirung in der Weise eingeführt, daß die Gase aus den Retorten, welche sich theils im Beginn, theils am Ende der Charge befinden, sich gemeinschaftlich sammeln.

Auch die Menge der Gase nimmt in der letzten Periode merklich gegen den Anfang ab. Nach Peckton's Untersuchungen lieferten Steinkohlen, 8 Stunden in der Rothglühhitze erhalten, in der ersten Stunde $2^1/_2$ Mal so viel Gas, als in der achten Stunde. Nach Erdmann gaben Kohlen von der ersten bis achten Stunde resp. 23,5, 22,3, 20,3, 16,5, 9,8, 5,4 und 1,4 Proc., nach Kornhardt von der ersten bis fünften Stunde resp. 24,5, 22,7, 22,5, 20,7 und 9,4 Proc. Gas. Umfangreichere Versuche mit Steinkohlen aus verschiedenen Gegenden hat Schilling ausgeführt, deren Resultate aus der nachstehenden Zusammenstellung von Knapp hervorgehen:

	Anzahl der Proben.	100 Zollpfd. gaben		Spec. Gew. des Gases.	Erfolgte Procente Gas in Stunden				
		Kohks Pfd.	Gas Cbfß. engl.		1.	2.	3.	4.	5.
Westphälische Kohlen	9	68,5	576	0,432	30,5	25,9	22,8	16,0	4,8
Saarbrücker „	6	67,6	579	0,406	34,5	28,1	22,6	12,1	2,7
Zwickauer „	4	56,1	524	0,451	33,0	35,6	23,5	7,6	0,3
Schlesische „	2	67,7	578	0,432	35,7	29,3	22,5	11,5	1,0
Sächsische „	2	63,6	519	0,433	37,1	31,4	23,3	8,2	—
Böhmische „	4	61,5	509	0,512	32,4	34,8	25,4	7,4	—
Bayerische „	1	75,0	517	0,380	26,3	22,1	20,0	23,3	8,3
Englische „	3	54,3	618	0,533	36,0	31,2	20,4	9,2	3,2
Minimum sämmtlicher Sorten	—	—	—	—	25,9	20,1	18,5	1,2	0
Mittel sämmtlicher Sorten	(31)	66,4	581	0,462	33,0	29,3	22,7	12,1	2,8
Maximum sämmtlicher Sorten	—	—	—	—	42,0	41,4	27,7	23,3	11,6

Im Großen dauert die Destillationszeit gewöhnlich 4 bis 5 Stunden, je nach der Beschaffenheit der Steinkohlen, seltener noch darüber hinaus (England), weil dann die erzielte Gasmenge und die verminderte Leuchtkraft meist keine Vortheile mehr gewähren.

d) Einfluß des Gasdruckes in der Retorte.

Entwickeln sich die Gase und Dämpfe in der Retorte unter hoher Spannung, so kann einmal durch undichte Stellen leichter Gas entweichen, dann bleibt das Gas längere Zeit mit den heißen Retortenwänden in Berührung und verliert dadurch unter Kohleverlust an Leuchtkraft. Auch nimmt die Gasmenge ab, indem die Bildung der permanenten Gase beeinträchtigt wird. Seitdem man die Gase durch Exhaustoren aus den Retorten wegsaugt und dadurch den Druck aufhebt, sind diese Uebelstände beseitigt und man hat bei gleichzeitiger Anwendung höherer Temperatur die früher fast überall übliche 6-stündige Destillationszeit auf 5 bis 4 Stunden ermäßigen können.

e) Einfluß der Chargengröße. Während größere Chargen bei 6-stündiger Destillationszeit eine geringere Abkühlung der Retorten wegen seltneren Oeffnens herbeiführen, als minder große Chargen bei 5- bis 4-stündiger Destillation, so bringt doch bei letzterer die Hitze gleichmäßiger und rascher durch und die im Innern zuletzt entwickelten Producte zersetzen sich weniger beim Hindurchstreichen durch und über die äußeren schon abdestillirten Schichten. In der Praxis nimmt man die Ladungen so groß, daß sie für eine gegebene Zeit gerade ausreichen, so z. B. in Retorten von mittlerer Größe etwa 180 bis 250 Pfd. und darüber bei etwa 5-stündiger und 150 bis 200 Pfd. bei 4-stündiger Destillationszeit.

Producte von der Leuchtgasbereitung. Die bei der Leuchtgasbereitung entstehenden Producte*) sind Leuchtgas, Theer, ammoniakalisches Wasser und Kohks.

1) Leuchtgas. Dasselbe besteht vorwaltend aus nicht leuchtenden permanenten, sogenannten verdünnenden Gasen (80 bis 90 Volumprocenten, der Hauptsache nach in abnehmender Ordnung Grubengas, Wasserstoff und Kohlenoxydgas), welche beim Verbrennen wohl starke Hitze entwickeln, aber keinen leuchtenden Kohlenstoff ausscheiden, ferner gewöhnlich aus 3 bis 10 Volumprocenten und mehr schweren, Kohlenstoff ausscheidenden, also leuchtenden gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und aus geringen Mengen verunreinigender Substanzen (Kohlensäure, Stickstoff, Schwefelverbindungen 2c.). Das Leuchten des Gases wird einmal durch das vorhandene ölbildende Gas herbeigeführt, hauptsächlich aber, wie aus den Versuchen von Pischke (Erdmann's Journ. 67, 415) hervorgeht, durch kohlenstoffreiche flüssige Kohlenwasserstoffe (von den homologen Reihen $C_n H_n$, $C_n H_{n+1}$, $C_n H_{n-6}$) und auch durch feste (Naphtalin $C_{20} H_8$). Die Dämpfe dieser Kohlenwasserstoffe, welche sich bei gewöhnlichem Luftdruck unter 0° zu Flüssigkeiten verdichten und dann nicht die nöthige Expansivkraft besitzen, um dem Atmosphärendruck zu widerstehen, verdampfen (diffundiren) in den nicht leuchtenden Gasen (Gruben-, Wasserstoff- und Kohlenoxydgas) in gleicher Menge, wie im luftleeren Raume und hängt die Stärke der Verdampfung, somit die Dichte und Menge des erzeugten Dampfes von der Verdampfungskraft der Verbindung und diese wieder von der Temperatur ab. Da über die Spannkraft der im Leuchtgas vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe genauere Angaben nicht vorhanden sind, so ist man über die Menge, welche das Leuchtgas davon etwa aufnehmen kann, noch nicht ganz im Klaren. Bei der Angabe von Dampfdichten für die flüchtigen Körper ist die wirkliche von der ideellen zu unterscheiden. Unter ersterer verstehen wir diejenige, welche der Dampf bei 0° im luftleeren Raume haben würde, und unter letzterer die, welche stattfinden würde, wenn der Dampf bei 0° dem atmosphärischen Drucke das Gleichgewicht halten könnte.

Die in den nicht leuchtenden, verdünnenden Gasen diffundirten schweren Kohlenwasserstoffe lassen sich aus denselben durch Abkühlung nicht vollständig und um so weniger condensiren, je flüchtiger sie sind. Der Grad der Abkühlung ist von wesentlichem Einfluß auf die Leuchtkraft, sie nimmt zu bei schwächerer Abkühlung, man läuft dann aber Gefahr, daß sich aus dem Gas an kälteren Stellen flüssige oder feste Substanzen ausscheiden, welche durch Verstopfen der Röhren 2c. Mißstände herbeiführen können. Da die kohlenstoffreicheren, danach sogenannten schweren Kohlenwasserstoffgase ein größeres specifisches Gewicht besitzen (z. B. Propylen 1,490, Elayl 0,976, Acetylen 0,920), als z. B. Wasserstoff mit 0,069 und Sumpfgas mit 0,559, so hat man, wie bereits mehrfach bemerkt, den Werth des Leuchtgases wohl nach dessen specifischem Gewichte beurtheilen wollen. Dasselbe kann aber auch wachsen durch einen größeren Gehalt an Kohlensäure mit 1,520 und Kohlenoxydgas mit 0,967 spec. Gew., sowie stark abnehmen bei einem steigenden Wasserstoffgehalt, so daß das specifische Gewicht nur bei Leuchtgasen ein ungefähres Anhalten zuläßt, welche im Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen variiren.

Schon im Vorhergehenden (S. 1446 u. f.) finden sich Angaben über specifische Gewichte verschiedener Leuchtgassorten. Nach größeren Durchschnitten fand Heeren (Mittheilungen des hannov. Gewerbe-Vereins 1859, S. 360) das specifische Gewicht des Leuchtgases aus Cannelkohlen zu 0,619, aus Newcastlekohlen zu 0,422, aus Staffordshirekohlen zu 0,369. Frankland hat die Leuchtkraft verschiedener Gase mit ihrem specifischen Gewicht verglichen und sie in einem gewissen Zusammenhang stehend gefunden. Nach Schilling stimmt das specifische Gewicht von Gasen aus westphälischen Kohlen (Hibernia) ungefähr mit dem aus Peltonkohlen (S. 1445) überein, dagegen zeigt Gas aus Sandkohlen 0,45 und aus Zwickauer Kohlen 0,5 spec. Gew., ohne daß die Leuchtkraft der letzteren Gase größer wäre.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann auf gewöhnliche Weise durch Wägen eines bestimmten Volums Luft und Gases und Division des Gewichts des letzteren durch das des ersteren geschehen. Dieses sonst umständliche und nur von geübten Händen ausführbare Verfahren hat Lipowitz (Dingler's Journ. 156, 188) vereinfacht. Für den praktischen Gebrauch hat Schilling (Dingler's Journ. 155, 194) einen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts con-

*) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1861, Bd. 3, S. 215.

struirt, welcher sich auf den Satz gründet, daß beim Ausströmen zweier Gase aus engen Oeffnungen in einer dünnen Platte sich deren specifische Gewichte nahezu verhalten, wie die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten. Eines auf dasselbe Princip sich gründenden Apparates hat sich Heeren*) bedient. Um die Aenderungen des specifischen Gewichts stetig beobachten zu können, haben Bosscha und Ledoir (Liebig, Jahresber. 1860, S. 712) einen besonderen Apparat construirt. Während Kohlenwasserstoffgase für die Gesundheit nicht positiv schädlich sind, so erlangt das Leuchtgas **giftige Eigenschaften** durch seinen Gehalt an Kohlenoxydgas, welches auch im Kohlendunste (S. 222) das schädlich wirkende Princip ist**).

Das Leuchtgas dient zur Beleuchtung und auch zur Heizung (S. 401). Von seinen Bestandtheilen entzündet sich nach Frankland (Wagner's Jahresber. 1862, S. 716; 1863, S. 718) Wasserstoff am leichtesten, schon bei Rothgluth, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und Grubengas bei höherer Temperatur in steigender Linie. Wasserstoff und Kohlenoxyd werden durch Funken (aus Stahl und Stein), Grubengas erst bei Weißglühhitze entzündet. Leuchtgas erfordert, wie Kohlenoxyd, helle Rothglühhitze zum Entzünden, also eine viel niedrigere Temperatur als Grubengas, weshalb die Davy'schen Lampen, um in Leuchtgas sicher zu sein, mit einem sehr dichten Gewebe versehen sein müssen. Die Explosionsfähigkeit des Leuchtgases beginnt bei einer Mischung von 1 Vol. Gas auf 13 bis 16 Vol. Luft, hört auf bei 4 Th. Luft auf 1 Th. Gas und die Explosion ist am stärksten bei 1 Th. Gas auf 10 bis 12 Th. Luft. $\frac{1}{2}$ Proc. Gas in der Luft ist schon sehr erkennbar durch den starken Geruch.

Nach Vorstehendem lassen sich die **näheren Bestandtheile der Leuchtgase** eintheilen in

a) **Leuchtende Bestandtheile**, und zwar:

Gase	Elayl....	C_4H_4	Homologe Kohlenwasserstoffe ***) nach der Formel C_nH_n.
	Propylen.	C_6H_6	
	Butylen..	C_8H_8	
	Acetylen.	C_4H_2	
Dämpfe	Benzin..	$C_{12}H_6$	Desgl. von der Formel C_nH_{n-6}.
	Toluol..	$C_{14}H_8$	
	Xylol ...	$C_{16}H_{10}$	
	Cumol..	$C_{18}H_{12}$	
	Propyl..	C_6H_7	Desgl. von der Formel C_nH_{n+1}.
	Butyl ..	C_8H_9	
	Naphtalin	$C_{20}H_8$.	

Diese Kohlenwasserstoffe (bei Back- oder Pechkohlen 3 bis 8 Proc. ausmachend, bei Cannelkohlen bedeutend höher steigend und bei den höchst stark leuchtenden Bogheadkohlen nicht $\frac{1}{4}$ der ganzen Masse ausmachend) sind theils reicher an Kohlenstoff oder enthalten ebenso viel als das Elayl (ölbildende Gas). Von der Abscheidung des Kohlenstoffs hängt das Leuchten der Flamme wesentlich ab, ohne daß jedoch die Leuchtkraft eines Kohlenwasserstoffs, seinem Kohlenstoffgehalt nach, dem Verhältniß seines Kohlenstoffs zum Wasserstoff proportional zu sein scheint. Nach Blochmann's Untersuchungen gab Wasserstoffgas in solchem Verhältniß mit Elayl, Amylen und Benzin gemengt, daß im Gemenge gleicher Kohlenstoffgehalt vorhanden, Lichtstärken im Verhältniß von 1 : 2 : 3 und es scheint dies seinen Grund darin zu haben, daß sich die genannten Stoffe mit ungleicher Leichtigkeit zersetzen. Auch bedürfen nach Demselben Gemenge von gleicher Leuchtkraft ungleiche Mengen Luft zu ihrer Zerstörung, weshalb der Vorschlag Erdmann's, als Maß der Lichtstärke von Leuchtgasen das Volum Luft zu nehmen, welches beim Zumischen dessen Leuchtkraft zerstört, mit Vorsicht auszuführen ist. Wie bereits nachgewiesen (S. 1441) und später weiter ausgeführt wird, haben auch die nichtleuchtenden brennbaren Gemengtheile einen Einfluß auf die Leuchtkraft der Flamme.

Diese wird geschwächt durch zu starken Sauerstoffzutritt und durch Anwesenheit von **Kohlensäure** in der Flamme, welche an den aus dem Elayl abgeschiedenen Kohlenstoff unter Reduction zu Kohlenoxydgas Sauerstoff abgiebt. Die Kohlensäure vermag die Hälfte ihres Volums an ölbildendem Gas der Leuchtkraft zu berauben, weshalb eine gute Reinigung des Gases von Kohlensäure letztere ungemein erhöht. Nach Rogers schwächt ein Gehalt von 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgas dessen Leuchtvermögen um 5 Proc., und ein Gehalt von 58 Proc. nimmt der Flamme alle Leuchtkraft. Schilling hält 2 Proc. Kohlensäure für die Leuchtkraft des Gases eben so schädlich, als 5 Proc. Luft.

Die oben genannten leuchtenden Kohlenwasserstoffverbindungen haben kurz nachfolgende Eigenschaften:

Oelbildendes Gas, Elaylgas, schweres Kohlenwasserstoffgas, C_4H_4, der wichtigste Bestandtheil des Leuchtgases, wurde zuerst im Jahre 1795 von vier holländischen Chemikern dargestellt und erhielt den Namen wegen seiner Eigenschaft, im zerstreuten Licht mit Chlorgas vereinigt, einen flüssigen ölartigen Körper zu bilden. Durch Zersetzung des Alkohols läßt es sich rein erhalten; man vermischt zu diesem Zwecke 1 Vol. starken Weingeist mit 3 Vol. englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Glaskolben, und zwar so, daß bei dem allmälig erfolgenden Zusatz der Schwefelsäure zu dem Weingeist sich das Gemisch nicht zu stark erhitzt; darauf setzt man nach Wöhler's Vorschrift dieser Mischung so viel trocknen Sand hinzu, bis eine breiige Masse damit entsteht, erwärmt dann mäßig und sammelt das sich gleichmäßig und in reichlicher Menge entwickelnde Gas über Wasser in einem Gasometer auf, nachdem man es noch vorher durch eine Lösung von Kalihydrat oder durch Kalkmilch hat passiren lassen, um die gleichzeitig auftretenden Spuren von schwefliger Säure zu entfernen; von geringen Antheilen Aetherdampfes, die von der Kalkmilch nicht zurückgehalten werden, kann man das Gas befreien, wenn man es durch ein oder mehrere Schwefelsäure enthaltende

*) Mitth. d. hannov. Gew.-Vereins 1859, S. 360; Karmarsch, Supplemente zu Prechtl's techn. Encyklopädie 1861, Bd. 3, S. 230.

**) Eulenberg, Schädliche Gase 1865, S. 20. 25. 155.

***) Man nennt diejenigen Kohlenwasserstoffe **homolog**, welche eine Reihe von Gliedern bilden, die, in ihren Eigenschaften sich nahe stehend, eine derartige Zusammensetzung haben, daß das folgende Glied von dem vorhergehenden durch den Zutritt zweier Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff sich unterscheidet.

Gefäße hindurchstreichen läßt. Der Zusatz von Sand zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist bezweckt die regelmäßige Zersetzung des Gemisches und eine gleichmäßige Gasbildung. Wenn Weingeist und Schwefelsäure für sich erhitzt werden, so treten leicht weitergehende Zersetzungen ein, welche die Schwärzung des Gemisches und das Auftreten von schwefliger Säure veranlassen; die ganze Masse wird schließlich zähe, schäumt stark und steigt aus dem Kolben zuletzt heraus; der Sand verhindert alle diese Uebelstände, da an jedem Körnchen desselben sich Gasblasen bilden, die sogleich, ohne Zersetzung zu erleiden, entweichen. Mit Vortheil läßt sich auch statt des Sandes grob gepulverter Bimstein anwenden, von dem man ein doppelt so großes Volum, als die Flüssigkeit selbst einnimmt, in den Kolben bringt und dieses mit der Mischung von Weingeist und Schwefelsäure anfeuchtet; während die feineren Theile des Bimsteins beim Umschütteln zu Boden sinken, schwimmen die gröberen Theile wegen ihrer Porosität auf der Flüssigkeit, brechen die auftretenden Gasblasen und verhindern die Schaumbildung. Sie haben außerdem den Vortheil, daß die Ueberreste sich nach beendigter Zersetzung leicht aus dem Glasgefäße entfernen lassen, während der Sand mehr oder weniger fest daran haftet.

Wer dieses Gas einmal nach dieser Methode dargestellt hat, wird sich später keiner anderen mehr bedienen, selbst das von Mitscherlich angegebene Verfahren zur Darstellung des ölbildenden Gases, welches besonders für seine Gewinnung in großen Quantitäten empfohlen wurde, hat daher wohl nur noch geschichtliches Interesse. Es gründet sich auf die Beobachtung, daß bei einer Temperatur von 165° der mit Schwefelsäure gemischte Weingeist gerade auf sich in ölbildendes Gas und Wasser zerlegt; man wendet nun ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser an, dessen Siedpunkt bei 165° liegt, erhitzt es in einem Kolben bis zum Sieden und leitet in dasselbe den aus einem anderen Kolben entwickelten Dampf von starkem Weingeist in dem Maße, daß sich die Temperatur des Gemenges zwischen 160° und 165° erhält; das sich entwickelnde Gas wird wie oben angegeben gesammelt, nur braucht es nicht mit Kalkmilch gewaschen zu werden, da bei dem Siedpunkt des Säuregemenges sich keine schweflige Säure entwickeln kann und das Gas nur allein mit etwas Aether- und Weingeistdämpfen gemischt ist, welche beim Durchleiten durch Schwefelsäure in dieser zurückgehalten werden.

Aehnlich wie die Schwefelsäure wirkt auch geschmolzene Borsäure auf Weingeist; 4 Th. der gepulverten Säure, mit 1 Th. absolutem Weingeist übergossen und destillirt, geben ein ölbildendes Gas, dem aber meistens etwas Borsäureäther beigemischt ist.

Wie bei der Darstellung des Aethers bildet sich hier beim Zusammentritt des Weingeistes mit Schwefelsäure Aetherschwefelsäure; diese zerlegt sich aber bei 165° nicht mit einem anderen Atom Weingeist in Aether und freies Schwefelsäurehydrat, sondern sie spaltet sich in Schwefelsäure und Elaylgas nach der Gleichung:

$$\underbrace{{C_4{H_5 \atop H}}\}O_2 . 2SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure.}} = \underbrace{2HO . SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Elayl.}}$$

Diese Zersetzungsweise des Weingeistes hat früher Veranlassung gegeben, den Weingeist als das zweite Hydrat $C_4H_4 . 2HO$ und den Aether als das erste Hydrat $C_4H_4 . HO$ des Radicals C_4H_4 anzusehen, welches Aetherin genannt worden ist; wegen der sonstigen Zersetzungen des Weingeistes ist jedoch diese Ansicht jetzt aufgegeben.

Oelbildendes Gas ist farblos und riecht eigenthümlich unangenehm; 8 Vol. Wasser absorbiren 1 Vol. desselben, Weingeist und Aether ungefähr das Doppelte ihres Volums; 100 Vol. einer gesättigten Kochsalzlösung nehmen 10 Vol. auf. Bei gleichzeitiger Anwendung von starkem Druck und einer Abkühlung bis — 10° kann das ölbildende Gas zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet werden, welche, um bei 0° flüssig zu bleiben, eines Drucks von 42½ Atmosphären bedarf. Das specifische Gewicht des Gases ist nach Saussure 0,9784, was einer Verdichtung von 1 Vol. Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoffgas zu einem Volum entspricht. In gleichem Raume enthält es doppelt so viel Kohlenstoff wie das Sumpfgas und besteht demnach aus:

	Atomgewicht.	In 100 Theilen.
4 Aeq. Kohlenstoff	24	85,71
4 „ Wasserstoff	4	14,29
1 Aeq. ölbildendes Gas	28	100,00

Leicht entzündlich, verbrennt es an der Luft mit stark leuchtender, rußender Flamme und verbraucht dabei das Dreifache seines Volums an Sauerstoff unter Erzeugung von 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf; die Entzündung eines Gemisches von Luft und ölbildendem Gase hat eine Explosion zur Folge. Leitet man das ölbildende Gas durch ein rothglühendes Rohr, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle in Sumpfgas:

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} = \underbrace{C_2H_4}_{\text{Sumpfgas.}} + \underbrace{2C}_{\text{Kohlenstoff.}}$$

Die gleiche Zersetzung findet beim Verbrennen des Gases Statt, und hierauf beruht, wie oben angegeben, gerade die Leuchtkraft des Gases.

Unter den Zersetzungen des ölbildenden Gases ist diejenige hervorzuheben, welche es durch Chlor erleidet; wirkt dieses feucht auf das Gas ein, oder wird das Elaylgas in eine erwärmte, Chlor entwickelnde Mischung von Braunstein und Salzsäure geleitet, so destillirt nach dem Erhitzen der letzteren ein öliger Körper über, welcher als Oel des ölbildenden Gases, Chlor-Elayl bekannt ist, und eine Verbindung von Salzsäure mit Elayl ist, in der 1 At. Wasserstoff durch Chlor substituirt worden:

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Elayl.}} + \underbrace{2Cl}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{C_4{H_3 \atop Cl} . HCl}_{\text{Oel des ölbildenden Gases.}}$$

Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor lassen sich alle Wasserstoffatome dieses öligen Körpers durch Chlor

ersetzen, so daß eine Reihe von Körpern entsteht, deren Glieder je 1 Atom Chlor mehr und 1 Atom Wasserstoff weniger als das vorhergehende haben. Die Salzsäure, welche jedoch mit diesen gechlorten Elaylverbindungen verbunden ist, läßt sich entfernen, wenn man sie mit weingeistiger Lösung von Kali kocht; unter Bildung von Chlorkalium bleibt dann eine neue Reihe von gechlorten Elaylverbindungen zurück, in denen auch aller Wasserstoff zuletzt durch Chlor substituirt werden kann:

$$C_4{}^{H_4}_{Cl}\cdot HCl + KO = C_4{}^{H_3}_{Cl} + HO + KCl.$$

Diese Zersetzungen des Elaylgases lassen zwei Ansichten über seine rationelle Zusammensetzung zu; entweder ist es das Radical eines sogenannten zweisäurigen Alkohols, des Glycolalkohols, welches sich vom Typus: 1 Atom Wasser ableitet, in denen das Elayl an Stelle von 2 Atom Wasserstoff steht, und dessen Chlorür das Oel des ölbildenden Gases wäre, nach den Formeln:

$$\text{Typus}\ \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Wasser.}}\qquad \underbrace{C_4\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Glycolalkohol.}}\qquad \underbrace{C_4\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}}_{\text{Oel des ölbildenden Gases.}}$$

oder es ist die Wasserstoffverbindung eines Alkoholradicals $= C_4H_3$, welches an Stelle von 1 At. Wasserstoff im Typus Wasser steht und dessen Chlorür diejenige Verbindung ist, welche aus dem Oel des ölbildenden Gases mittelst Kalihydrat abgeschieden werden kann:

$$\text{Typus}\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\qquad \underbrace{C_4\left.\begin{matrix}H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Vinylalkohol.}}\qquad \underbrace{C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorvinyl.}}$$

Man benutzte früher die Eigenschaft des Chlors (später die des Broms), die höheren Kohlenwasserstoffverbindungen zu ölartigen Flüssigkeiten (Chlor- und Bromelayl) zu verdichten, zur Bestimmung des ersteren, um daraus Schlüsse auf die Leuchtkraft zu ziehen (*Absorptionsverfahren*), was aber bei der verschiedenen Zusammensetzung der höheren Kohlenwasserstoffe unzuverlässige Resultate giebt. Sehr concentrirte Schwefelsäure absorbirt ebenfalls sämmtlichen höheren Kohlenwasserstoff aus dem Leuchtgas und kann so, namentlich nach dem *Bunsen*'schen Verfahren, zur Trennung derselben von den übrigen Bestandtheilen des Leuchtgases dienen.

Propylen (Tritylen) C_6H_6, dem Elayl sehr ähnlich, farblos, von 1,49 spec. Gew., wenig in Wasser, dagegen zu 12 Volumtheilen in Alkohol löslich; wird von rauchender Schwefelsäure leicht absorbirt.

Butylen (Butyren, Ditetryl, Tetrylen) C_8H_8, unter 0° flüssig, darüber gasförmig, Dampfdichte 1,94.

Acetylen C_4H_2, farblos, spec. Gew. 0,92, von charakteristisch unangenehmem Geruch, brennt mit stark rußender, leuchtender Flamme, ist im Wasser ziemlich löslich, wird vom Inductionsfunken unter Absatz von Kohle zerlegt und verpufft mit Chlor schon im zerstreuten Tageslichte.

Benzin (Benzol) $C_{12}H_6$, im reinsten Zustande durch Destillation von Benzoesäure mit Kalkhydrat darstellbar, aber auch im Steinkohlentheer enthalten (S. 1400), wasserhelle, dünnflüssige, angenehm rosenölartig riechende Flüssigkeit von 0,85 spec. Gew., bei 82° C. siedend und bei 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrend, fast unlöslich im Wasser und leicht löslich in Alkohol; Dampfdichte 2,71. Brennt leicht mit leuchtender stark rußender Flamme.

Toluol $C_{14}H_8$, siedet bei 110°, weniger leicht in Weingeist löslich, Dampfdichte 3,19.

Xylol $C_{16}H_{10}$, siedet bei 128 bis 130°, Dampfdichte 3,07.

Cumol $C_{18}H_{12}$, siedet bei 143 bis 145°, Dampfdichte 4,15.

Propyl C_6H_7, farblos, dünnflüssig, angenehm riechend, Siedpunkt 68°, spec. Gew. 0,6745 bei 18°, Dampfdichte 2,96.

Butyl C_8H_9, klar, farblos, angenehm ätherisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, Siedpunkt 119°, spec. Gew. 0,6945 bei 18°, Dampfdichte 8,88. Kommt wie das vorige namentlich in Leuchtgas von Bogheadkohle vor.

Naphtalin $C_{20}H_8$, erzeugt sich bei hoher Temperatur aus ölbildendem Gas und anderen Kohlenwasserstoffdämpfen; krystallisirt in reinem Zustande in farblosen Blättchen von aromatischem Geruch, schmilzt bei 79°, siedet bei 220 bis 222°, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen und brennt bei seinem hohen Kohlenstoffgehalt mit stark rußender Flamme.

In verschwindend kleiner Menge kommen wegen minderer Flüchtigkeit im Leuchtgas vor und influiren auf dessen Leuchtkraft wenig: *Carbolsäure* $C_{12}H_6O_2$, *Anilin* $C_{12}H_7N$, *Leucolin* $C_{18}H_7N$ und *Picolin* $C_{12}H_7N$.

b) *Nichtleuchtende, verdünnende Bestandtheile.* Dahin gehören *Gruben-*, *Sumpf-* oder *leichtes Kohlenwasserstoffgas* C_2H_4, *Wasserstoffgas* H und *Kohlenoxydgas* CO.

Dieselben machen den Hauptbestandtheil des Leuchtgases aus und haben insofern einen günstigen Einfluß auf die Lichtentwicklung, als sie die leuchtenden Kohlenwasserstoffe, welche für sich mit rußender Flamme verbrennen würden, verdünnen und als Lösungsmittel für deren Dämpfe dienen (S. 1457), beim Verbrennen aber Temperaturen entwickeln, welche zum starken Glühen des Kohlenstoffs, also zum Leuchten der Flamme beitragen. Es giebt beim Verbrennen Grubengas eine Temperatur von 1935, Wasserstoff, dessen Gehalt im Leuchtgas zwischen 10 und 50 Proc. schwankt, von 2080 und Kohlenoxydgas (5 bis 15 Proc. im Leuchtgas) von 2121 bis 2828° C. (S. 153). Grubengas braucht zum Verbrennen mehr Luft (das Vierfache) als die anderen Gase, bildet dadurch eine größere Flamme und giebt mehr Leuchtkraft. Vom Zusammenhange der Verbrennungstemperatur und dem specifischen Gewichte war bereits (S. 1458) die Rede.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas (Sumpf- oder Grubengas), C_2H_4, mit 75 Kohlenstoff und 25 Wasserstoff, findet sich in der Natur nicht selten unter den Producten der Verwesung und Fäulniß organischer Stoffe (S. 225). Die Gase, welche in Folge der Fäulniß von Pflanzenüberresten aus den meisten Sumpfwässern in Blasen emporsteigen, wenn man den Grund

derselben aufrührt, können mittelst eines Trichters in einer zuvor mit Wasser gefüllten und umgekehrt in den Sumpf getauchten Flasche aufgefangen werden und bestehen in der Regel aus einem Gemenge von dem hiernach benannten Sumpfgase mit Kohlensäure. Die in den Steinkohlenlagern langsam fortschreitende freiwillige Zersetzung der Steinkohlen giebt ebenfalls zur Bildung dieses Gases Veranlassung. Es ist, mit etwas Kohlensäure und Stickstoff gemischt, lange schon unter dem Namen Grubengas bekannt, welches sich an den Grubenlichtern leicht entzündet und dann bei der Vereinigung mit atmosphärischer Luft heftige und zerstörende Explosionen verursacht. (Feurige Schwaden, Schlagende Wetter.)

Um in solcher Luft arbeiten zu können, bedient man sich zur Beleuchtung der Sicherheitslampen (S. 1432). Zuweilen dringt das Gas aus der Erde hervor (heiliges Feuer von Baku).

Außer durch trockne Destillation von Steinkohlen und ähnlichen Stoffen bei Abschluß der Luft läßt es sich nach Persoz künstlich und ziemlich rein durch Zersetzung des essigsauren Natrons mittelst Kali und Kalk darstellen. 1 Th. Kalihydrat und 1 Th. krystallisirtes essigsaures Natron werden in wenig Wasser gelöst, $1\frac{1}{2}$ Th. frischgebrannter Kalk hinzugefügt, das Gemenge bei gelinder Hitze getrocknet und als Pulver entweder in einen Glaskolben geschüttet, der mit einem Beschlage von Gips umgeben ist, oder in eine am hinteren Ende zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase so gelegt, daß bei ihrer horizontalen Lage der über der Mischung bleibende freie Raum so groß ist wie der, den die Mischung selbst einnimmt. Nachdem die Oeffnung des Kolbens oder der Röhre durch einen mit Gasleitungsrohr versehenen Kork verschlossen ist, erhitzt man das Gemisch gelinde und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Die Zersetzung des essigsauren Natrons geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4{}^{H_3}_{Na}O_4}_{\text{Essigsaur. Natron.}} + \underbrace{KO.HO}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_2H_4}_{\text{Sumpfgas.}} + \underbrace{NaO.CO_2 + KO.CO_2}_{\text{Kohlensaure Salze.}}$$

Wenngleich das Kalkhydrat an der Zersetzung der Essigsäure keinen Antheil nimmt, so ist es doch nothwendig, theils um eine Zerstörung der angewendeten Glasgefäße durch Kali zu verhüten, theils um bei mäßiger Wärme ein trockenes Pulver aus der Mischung des Kalihydrats und des essigsauren Natrons zu erhalten, was ohne Kalkzusatz nur bei einer Temperatur möglich wäre, bei der sich das Sumpfgas bereits entwickeln würde.

Das Sumpfgas läßt sich außerdem unter Abscheidung von Kohlenstoff künstlich darstellen, wenn ölbildendes Gas durch rothglühende Röhren geleitet wird, nach der oben angeführten Gleichung, oder unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, wenn Weingeistdampf durch rothglühende Röhren geleitet wird:

$$\underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Weingeist.}} = \underbrace{3C_2H_4}_{\text{Sumpfgas.}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Der leichte Kohlenwasserstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas, weder durch Druck noch Temperaturerniedrigung bis jetzt condensirt, in Wasser nur wenig (bei 0° C. 5,4, bei 20° C. 3,5 Volumproc.), in Weingeist etwas mehr absorbirbar. Es entzündet sich schwerer als Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Elayl, nämlich bei Hellrothgluth und zerlegt sich beim Durchgang durch eine weißglühende Röhre in Kohle und Wasserstoffgas, brennt mit bläulicher Flamme, ist nicht giftig und daher bestimmt nicht die Ursache der ungesunden Beschaffenheit sumpfiger Gegenden, deren Boden es entströmt; die Arbeiter in Kohlenbergwerken können ohne Nachtheil einige Zeit in einer mit diesem Gase erfüllten Luft athmen. Spec. Gew.: 0,5538, hiernach enthält 1 Vol. desselben $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoffgas; zu seiner Verbrennung bedarf es demnach 2 Vol. Sauerstoffgas, womit es 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure erzeugt. Ein Gemenge von 1 Vol. Sumpfgas und 2 Vol. Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden und auch, wenn man statt der 2 Vol. Sauerstoff gegen 8 bis 10 Vol. atmosphärische Luft damit mischt. Nach Davy's Untersuchungen entsteht keine Explosion, wenn 1 bis 4 Vol. oder über 14 Vol. atmosphärischer Luft mit 1 Vol. des Gases gemischt sind. Rauchende Schwefelsäure absorbirt das Gas nicht; auch wird dasselbe von Chlorgas im Dunkeln nicht zersetzt, wohl aber bei Licht, selbst zerstreutem, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Ausscheidung von Kohle mit heftiger Explosion.

Der leichte Kohlenwasserstoff gehört zu den einfachsten und beständigsten organischen Verbindungen. Seine Bildung aus der Essigsäure, die Substitutionen, welche er durch Chlor erleidet, aus denen er aber wieder hergestellt werden kann, und die Bildung der Essigsäure aus Methyl-Verbindungen deuten auf seine nahe Beziehung zu Methyl und lassen das Sumpfgas als die Wasserstoffverbindung des im Holzgeist enthaltenen zusammengesetzten Radicals Methyl erkennen. Aus den Zersetzungen der Essigsäure geht hervor, daß sie als eine Ameisensäure angesehen werden muß, in deren Radical Formyl C_2HO_2 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl C_2H_3 vertreten ist, mithin die Formel $C_2(C_2H_3){}^{O_2}_{H}\}O_2$ haben muß. Die Bildung einer Methylverbindung aus Essigsäure ist hiernach nicht auffallend, zumal wenn man beachtet, daß aus der Verbindung des Cyans mit Methyl, dem Cyanmethyl, durch Kochen mit Kalilauge Wasser zugeführt wird und daraus neben Ammoniak Essigsäure entsteht. Das Sumpfgas ist demnach als Methyl-Wasserstoff zu betrachten und erhält die rationelle Formel: $C_2{}^{H_3}_{H}\}$.

Wasserstoffgas, H, Atomgewicht = 1, wurde im Jahre 1766 von Cavendish entdeckt, findet sich in der Natur kaum frei (nach Pettenkofer und Voit sollen sehr geringe Mengen davon, zum Theil durch den Athmungsproceß in die Luft gelangen), ist aber in Verbindung mit Sauerstoff im Wasser enthalten und als Bestandtheil der meisten organischen Verbindungen vielfach verbreitet. Zu seiner Darstellung dient gewöhnlich das Wasser, welches neben Sauerstoff 11,11 Proc. Wasserstoff enthält und sich sowohl auf galva-

nischem wie chemischem Wege zerlegen läßt. Sehr rein wird Wasserstoff mit Hülfe einer Volta'schen Säule oder Bunsen'schen Batterie erhalten; ferner verbinden sich Kalium und Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und lassen Wasserstoff zurück; andere Körper, z. B. Eisen, scheiden in der Rothglühhitze daraus Wasserstoffgas ab. Wenn man in einen mit Wasser gefüllten und umgekehrt in Wasser stehenden Cylinder ein Stückchen Natrium bringt, so wird dieses sogleich oxydirt, während das entstehende Wasserstoffgas das Wasser aus dem Cylinder verdrängt. Da bei diesem Versuche auf eine bis jetzt noch nicht erklärte Weise zuweilen eine Explosion vorkommt, so nimmt man zweckmäßig nur einen kleinen Cylinder und umwickelt denselben nach dem Einbringen des Natriums mit einem Handtuche. Leitet man Wasserdampf durch ein in einem Ofen liegendes und zur Rothglühhitze erwärmtes Rohr, in dem sich spiralförmig gewundener Eisendraht befindet, so wird Wasserstoff entweichen, während der Eisendraht sich an seiner Oberfläche mit krystallinischem Eisenoxydul oxyd überzieht, dessen Bildung durch den Sauerstoff des Wassers veranlaßt ist. Gewöhnlich wird Wasserstoff aus dem Wasser mittelst Zink oder Eisen und Schwefelsäure abgeschieden. Man schüttet zu dem Zwecke Eisen- oder besser die reineren Zinkgranalien in einen Glaskolben, übergießt sie mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser, leitet das sich entwickelnde Gas mittelst einer gebogenen Röhre zuerst durch Wasser und sammelt es über Wasser im Gasometer. Bei Gegenwart von Säuren verbinden sich die Metalle mit dem Sauerstoff des Wassers und setzen Wasserstoffgas in Freiheit, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO.SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zink.}} = \underbrace{ZnO.SO_3}_{\text{Schwefels. Zink.}} + \underbrace{H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

oder die Metalle zersetzen die Schwefelsäure und treten an den Platz des darin enthaltenen Wasserstoffs:

$$\underbrace{HSO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zink.}} = \underbrace{ZnSO_4}_{\text{Schwefels. Zink.}} + \underbrace{H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Das auf solche Weise dargestellte Wasserstoffgas ist häufig mit Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff verunreinigt, da sich nicht selten Schwefel, Phosphor oder Arsen im Zink finden; ebenso wird bei Anwendung von Eisen nie ein reines Gas erhalten, da das Eisen stets Kohlenstoff chemisch gebunden enthält, wodurch daher auch Kohlenwasserstoff entstehen muß, der den unangenehmen Geruch eines solchen Wasserstoffgases bedingt. Um das Gas von einem Gehalt an Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoff zu befreien, leitet man dasselbe der Reihe nach durch eine Waschflasche mit verdünnter Natronlauge, dann durch eine Röhre, welche mit Quecksilberchloridlösung oder einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd benetzte lockere Baumwolle oder Asbest enthält, dann durch eine Röhre mit Aetzkalistückchen und zuletzt behuf des Trocknens durch Chlorcalciumröhren. Dabei muß die angewendete Schwefelsäure rein von Salpetersäure sein. Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt läßt man das Gas durch concentrirte Schwefelsäure oder frisch ausgeglühte Holzkohle gehen, welche dasselbe indeß nicht vollständig beseitigen. Außer durch einen Schwefelgehalt des Zinks kann sich Schwefelwasserstoff bilden, wenn die Schwefelsäure schweflige Säure enthält, die mit dem Wasserstoff im Entstehungszustand Schwefelwasserstoff giebt, ferner wenn die Schwefelsäure zu concentrirt ist, in welchem Falle sie mit Zink schweflige Säure entwickelt. Stickstoff läßt sich aus Wasserstoff durch die angegebenen Mittel nicht entfernen. Durch Hinzufügen von etwas Platin oder Platinlösung zum Zink wird die Wasserstoffentwicklung lebhafter. Statt Schwefelsäure kann man auch verdünnte Salzsäure anwenden. Völlig rein soll der Wasserstoff abgeschieden werden, wenn man Zink in Berührung mit Eisen in Kalilauge löst oder Wasser durch Elektricität ersetzt.

Das farb- und geruchlose Wasserstoffgas hat eine große lichtbrechende Kraft; ist bisher noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet; besitzt nach Regnault's Bestimmung ein spec. Gew. von 0,06926; es ist der leichteste bekannte Naturkörper, unter Anderm 236000 Mal leichter als Platin, 151700 Mal leichter als Quecksilber, 11160 Mal leichter als Wasser, 6 Mal leichter als Sauerstoff, $14\frac{1}{2}$ Mal leichter als atmosphärische Luft, und daher ganz besonders zur Füllung von Luftballons geeignet, welche um so höher steigen werden, je mehr das Gewicht des Stoffes, aus dem sie gefertigt sind, und des in ihnen enthaltenen Gases zusammen geringer ist, als das der atmosphärischen Luft, welche einen gleichen Raum einnimmt; das Wasserstoffgas ist durch das billiger zu beschaffende Steinkohlengas jetzt für diese Zwecke verdrängt, indem man das größere specifische Gewicht des letzteren durch eine Vergrößerung des Ballons auszugleichen sucht. 1 Liter wiegt bei 760 Millimeter Bar. und 0° C. 0,089578 Grm. Wasserstoffgas ist bei Dunkelrothgluth entzündlich, verbrennt unter Bildung von Wasser mit nicht leuchtender Flamme, unterhält jedoch die Verbrennung nicht; es ist, wenn auch nicht direct giftig, doch nicht athembar für organische Wesen. Specifische Wärme = 3,4046 (Wasser = 1). Es vereinigt sich direct nur mit Sauerstoff und Chlor, mit ersterem beim Entzünden, mit letzterem schon im Sonnenlichte; ist der in einem zugeführten Volum atmosphärischer Luft enthaltene Sauerstoff zu seiner Verbrennung hinreichend, so verbrennt es nach dem Entzünden vollständig unter Explosion, die noch heftiger ist, wenn man reines Sauerstoffgas anwendet; 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, Knallgas, können zwar, ohne sich zu vereinigen, gemischt sein, werden aber bei jeder Entzündung, z. B. durch den elektrischen Funken, einen rothglühenden Glasstab, sich zu Wasser unter heftiger Explosion vereinigen; Gold, Platin, zerstoßenes Glas veranlassen eine Vereinigung beider Gase auch ohne Explosion bei niederer Temperatur. Die chemische Harmonika und die elektrische Pistole zeigen die explosive Wirkung der Knallluft (Gemenge von Wasserstoff und Luft). Nach Bunsen (Poggend. Ann. 1867, Bd. 131, S. 172) giebt Wasserstoff im richtigen Verhältniß mit Sauerstoff ($\frac{2}{3}$ Vol. zu $\frac{1}{3}$ Vol.) und Luft ($\frac{2}{3}$ Vol. zu $\frac{1}{3}$ Vol.) zusammengebracht, Temperaturen von resp. 2844 und 2024° C. Die von Döbereiner im Jahre 1824 gemachte Entdeckung, daß Platinschwamm in atmosphärischer Luft

bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoffgas rothglühend wird und unter Feuererscheinung die Verbindung desselben mit dem Sauerstoff der Luft veranlaßt, hat bei den nach dem Entdecker benannten Zündmaschinen Anwendung gefunden, deren Einrichtung wesentlich darauf beruht, daß das aus einer feinen Oeffnung entweichende Wasserstoffgas unmittelbar auf Platinschwamm strömt, der dadurch rothglühend wird und das Wasserstoffgas entzündet. Man hat diese Erscheinung als eine Contactwirkung oder auch wohl dahin erklärt, daß beim Zusammentreffen des Platins mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft eine abwechselnde Oxydation und Reduction des Platins stattfinde, und daß die bei diesem chemischen Processe freiwerdende Wärme das Platin selbst zum Glühen bringe.

Da die Flamme des Wasserstoffgases eine große Hitze besitzt, so hat sie bei Erzeugung hoher Temperaturen Anwendung gefunden (S. 409). Sie ist selbst zur Erleuchtung benutzt, indem man in das an und für sich nicht leuchtende, brennende Wasserstoffgas einen schwer schmelzbaren Körper (Kalk) stellte, der durch die große Hitze weißglühend wurde und so Licht ausstrahlen konnte (S. 410).

Reiner, trockner Wasserstoff reducirt leicht Metalloxyde, welche in einer Röhre oder einem Porzellantiegel mit durchlöchertem Deckel zur Aufnahme des Gasrohres erhitzt werden; zuweilen bedarf es der Erhitzung gar nicht. Die reducirten feinzertheilten Metalle oxydiren sich leicht unter Erglühen an der Luft. Auch manche Schwefel- und Chlormetalle geben in Wasserstoff erhitzt Metalle.

Mit Sauerstoff verbindet sich Wasserstoff zu Wasser, HO mit 88,89 Sauerstoff und 11,11 Wasserstoff (s. Art. Wasser) und Wasserstoffsuperoxyd HO_2 mit 94,13 Sauerstoff und 5,87 Wasserstoff, welches letztere als kräftiges Oxydations- und Bleichmittel empfohlen ist. Von den Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff (S. 1460), Chlor (I. 1343), Brom (I. 1126), Jod (S. 427) 2c. war bereits die Rede.

Kohlenoxydgas, CO mit 42,85 Kohlenstoff und 57,15 Sauerstoff, wurde zuerst im Jahre 1799 von Priestley durch Glühen von Zinkoxyd mit Kohle dargestellt. Nach den älteren Methoden seiner Darstellung durch Einwirkung von Kohle oder Kohle enthaltenden Stoffen auf einige Metalloxyde in hoher Temperatur wird ebenso wenig ein reines Kohlenoxyd erhalten, als durch die Reduction, welche das Wasser beim Ueberleiten seiner Dämpfe über glühende Kohlen bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff erleidet; stets ist das so gewonnene Gas mit mehr oder weniger Kohlensäure vermischt, je nach der leicht oder schwer erfolgenden Reduction der Metalloxyde oder nach dem Verhältniß des Wasserdampfes zur angewendeten glühenden Kohle. Obgleich Kohle an der Luft oder im Sauerstoffgase ohne vorhergehende Bildung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrennt, so läßt sich letztere doch durch glühende Kohlen sowohl in freiem Zustande, wie in denjenigen ihrer Salze, welche ihre Säure nicht in schwacher Glühhitze verlieren, zu Kohlenoxyd reduciren (S. 400). Ein solcher Proceß läßt sich an jedem Kohlenfeuer beobachten; an den Eintrittspunkten der Luft in die glühenden Kohlen erzeugt sich Kohlensäure, die aber durch eine weitere Schicht glühender Kohle hindurch gehen muß; dabei wird die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, welches sich an der Oberfläche der Kohlen entweder bei hinreichender Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure vereinigt, dabei eine bläuliche Flamme erzeugt, oder, wenn es beim Austritt aus den Kohlen nicht heiß genug ist, um sich entzünden zu können, ohne Kohlensäure zu bilden, unverändert in die Luft entweicht und so zur Entstehung des sogenannten Kohlendunstes (S. 222) Veranlassung giebt, welcher für die Respiration nicht allein untauglich, sondern sogar direct giftig ist und schon oft Erstickungen verursacht hat*). Glühendes Eisen oder Zink wirken ebenso reducirend auf Kohlensäure wie brennende Kohlen; beim Glühen eines Gemisches von 4 Th. Kreide und 1 Th. Kohlenpulver in geeigneten Gefäßen entwickelt sich Kohlenoxydgas durch die Reduction der in der Kreide enthaltenen Kohlensäure. Als Gegenmittel gegen Kohlenoxydgasvergiftung ist Mutterkornpräparat, resp. dessen wirksamer Bestandtheil, das Ergotin, empfohlen, welches der drohenden Gefäßparalyse entgegenwirkt.

Wenn Oxalsäure, auch Ameisensäure, mit dem 5fachen ihres Gewichts von Schwefelsäure übergossen wird, so entwickelt sich nach mäßiger Erwärmung ein Gasgemisch, welches über Wasser aufgefangen werden kann und aus Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht; letztere läßt sich daraus durch Schütteln mit Kalkmilch oder Natronlauge entfernen. Das im Handel vorkommende Kleesalz, welches zwei- oder vierfach saures oxalsaures Kali ist, läßt sich zu gleichem Zwecke mit Vortheil verwenden, und wendet man neutrale oxalsaure Salze an, deren Basen große Verwandtschaft zu der gleichzeitig auftretenden Kohlensäure haben, wie z. B. das neutrale Kalk- oder Barytsalz, so wird das Kohlenoxyd gleich rein erhalten, wenn man sie stark erhitzt. Bei diesen Processen vereinigt sich die Schwefelsäure mit dem Wasser der Oxalsäure, oder das Wasser entweicht beim Erhitzen, und da die Oxalsäure nicht im wasserfreien Zustande existiren kann, so zerlegt sie sich in gleiche Maßtheile Kohlensäure und Kohlenoxyd, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Fownes stellt auf die einfachste Weise das Gas dar durch vorsichtiges Erhitzen von 1 Th. Blutlaugensalz und 9 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Gefäß und entfernt die geringe Menge beigemengter Kohlensäure durch Waschen mit Natronlauge. Die durch Schwefelsäure frei gemachte Cyanwasserstoffsäure zerlegt sich unter Mitwirkung von Wasser in Kohlenoxyd und Ammoniak, welches letztere von der Schwefelsäure gebunden wird:

$$HC_2N + 2HO = 2CO + H_3N.$$

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, bisher nicht condensirtes Gas, dessen spec. Gew. von Wrede zu 0,9678 bestimmt ist. Es brennt an der Luft mit blaßblauer Flamme, ohne selbst die Verbrennung zu unterhalten, wobei 1 Vol. des Gases ½

*) Eulenberg, Schädliche Gase 1865, S. 105.

Vol. Sauerstoff aufnimmt und damit unter Verdichtung 1 Vol. Kohlensäure giebt. Hiernach findet seine Entstehung aus $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoff ohne Verdichtung Statt:

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2}\ \text{Vol.}\ C & = 0{,}4146 & \text{spec. Gew.} \\ \frac{1}{2}\ \text{„}\ \ O & = 0{,}5540 & \text{„}\quad\text{„} \\ \hline 1\ \text{Vol.}\ CO & = 0{,}9686 & \text{spec. Gew.} \end{array}$$

Nach Bunsen (Poggend. Ann. 131, 172) giebt Kohlenoxydgas in richtigem Verhältniß mit Sauerstoff ($\frac{2}{3}$ Vol. zu $\frac{1}{3}$ Vol.) und Luft ($\frac{2}{3}$ Vol. zu $\frac{1}{3}$ Vol.) zusammengebracht, Temperaturen von resp. 3033 und 1997° C.

Von Wasser und Weingeist wird Kohlenoxyd wenig absorbirt, dagegen leicht von der Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure; auch schmelzendes Kali nimmt es auf unter Bildung einer neuen Säure, der Rhodizonsäure. Die Eigenschaft des Kohlenoxyds, in hoher Temperatur unter Umwandlung in Kohlensäure auf Metalloxyde reducirend einzuwirken, gewinnt eine hohe Bedeutung bei der Abscheidung einiger Metalle, z. B. des Eisens, aus ihren Erzen.

c) Verunreinigende Bestandtheile, und zwar:

Wesentliche Bestandtheile:
- Kohlensäure CO_2,
- Ammoniak NH_3,
- Schwefelwasserstoff HS,
- Schwefelkohlenstoff CS_2.

Unwesentliche Bestandtheile:
- Cyan C_2N,
- Schwefelcyan C_2NS_2,
- Stickstoff,
- Sauerstoff,
- Wasserdampf.

Diese Beimengungen wirken auf verschiedene Weise schädlich; entweder schwächen sie, selbst unbrennbar, die Leuchtkraft durch Abkühlung der Flamme, indem sie unnöthiger Weise einen Theil der beim Verbrennen frei werdenden Wärme aufnehmen, oder den ausgeschiedenen Kohlenstoff oxydiren (Kohlensäure), oder metallische Gegenstände angreifen (Ammoniak, zu schwefliger Säure verbrennender Schwefelwasser- und Schwefelkohlenstoff) oder die Respiration beeinträchtigen (schweflige Säure, Kohlensäure).

Kohlensäure, CO_2 mit 27,27 Kohlenstoff und 72,73 Sauerstoff. Dieselbe kühlt die Flamme ab, ist weder brennbar, noch unterhält sie den Verbrennungsproceß, schwächt die Leuchtkraft durch Oxydation des glühenden Kohlenstoffs (S. 1460) und verdirbt die respirable Luft. Schon 1 bis 2 Proc. davon wirken nachtheilig, namentlich wenn gleichzeitig der Sauerstoffgehalt der Luft abnimmt*). Eine Kerze kann nicht mehr in Luft brennen, welche mit $\frac{1}{5}$ ihres Volums Kohlensäuregas vermischt ist.

Nach Otto's Versuchen erlöschen Kerzen in einer Luft, in welcher durch brennende Kohlen der Gehalt an Kohlensäure auf 4 Proc. gestiegen war. Schilling fand in ungereinigtem Leuchtgas der Zwickauer Kohlen 4, von Saarbrücker Heinitzkohle bis 3 und von Hiberniakohle 2 Proc. Kohlensäure.

Beim Verbrennen des Leuchtgases entsteht aus dem Kohlenoxydgas Kohlensäure, und zwar nach Wolpert*) beim Verbrennen von 1 Cubikfuß Leuchtgas etwa $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Kohlensäure, als wenn sich eine Person während dieser Zeit in einem Raume befunden hätte.

Die Kohlensäure findet sich im freien Zustande sowohl, wie in Verbindung mit anderen Körpern in großer Menge in der Natur. Sie ist ein nie fehlender Bestandtheil der atmosphärischen Luft, deren Gehalt an Kohlensäure zwischen 0,0004 bis 0,005 Proc. variirt, entströmt in vielen Gegenden der Erdrinde, wo sie im Innern der Erde durch chemische Processe gebildet wird und mit vulcanischer Thätigkeit zusammenhängt (Hundsgrotte bei Neapel, Dunsthöhle bei Pyrmont, Laacher See, Brohl in der Rheingegend, wo in 24 Stunden an 600 Pfd. Kohlensäure ausströmen, die man theilweise zur Darstellung von Bleiweiß benutzt), macht ferner einen Bestandtheil vieler Mineralwässer aus, die sie in der Erde unter hohem Druck aufgenommen haben, und findet sich in großen Mengen mit Kalk, Magnesia und dergleichen Basen zu den Stoffen vereinigt, welche den Hauptbestandtheil unserer Erdrinde ausmachen.

Kohlensäure bildet sich vorzugsweise bei der Verbrennung Kohlenstoff enthaltender Substanzen, bei der Verwesung, der Gährung und Fäulniß organischer Körper, sowie bei der Respiration der Menschen und Thiere (ausgeathmete Luft enthält ungefähr 4 Proc. Kohlensäure); bei allen diesen Processen findet eine schnellere oder langsamere Oxydation des Kohlenstoffs Statt, wobei der Sauerstoff meistens aus der Luft genommen wird. Zur Darstellung von Kohlensäure kann man kohlensaure Salze mit irgend einer Säure zersetzen, welche die eine sehr schwache Verwandtschaft zu den Basen besitzende Kohlensäure austreibt und an deren Stelle tritt. Kohlensaurer Kalk, in der Form von Marmor, wird in eine Gasentwicklungsflasche gegeben, die zum dritten Theile mit Wasser gefüllt ist, und dazu eine concentrirte Säure, z. B. Salzsäure oder Salpetersäure, gesetzt, welche mit dem Kalk ein lösliches Salz bildet, während die Kohlensäure entweicht:

$$\underbrace{CaO.CO_2}_{\text{Marmor.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure.}} = \underbrace{CaCl}_{\text{Chlorcalcium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser oder über Quecksilber aufgefangen, über letzterem, wenn man es trocken haben will und es zu dem Zwecke vorher durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet hat.

Minder rein, aber wohlfeiler ist die Kohlensäure zu beschaffen durch Zersetzung der Kreide mit roher Salzsäure oder durch Verbrennen der Kohle in einem starken Luftstrome, ferner durch Glühen von Braunstein, Kreide und Kohle, wobei die beiden letzten zunächst Kohlenoxyd bilden, welches durch den Sauerstoff des Braunsteins in Kohlensäure umgewandelt wird.

Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes Gas, welches Lackmus vorübergehend weinroth färbt, nicht brennbar ist, auch den Verbrennungsproceß nicht unterhält; brennende Substanzen verlöschen in Kohlensäure

*) Eulenberg, Schädliche und giftige Gase 1865, S. 2.

*) Principien der Ventilation und Luftheizung, Braunschweig 1860; Eulenberg, l. c. S. 87.

und das Einathmen derselben veranlaßt, obgleich das Gas nicht giftig ist, schließlich Erstickung. Das specifische Gewicht der Kohlensäure ist nach Wrede 1,520, ist demnach aus der Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoff und 1 Vol. Sauerstoff unter Verdichtung zu einem Volum entstanden; sie läßt sich wegen ihres großen specifischen Gewichts aus einem Gefäß in ein anderes, das mit Luft gefüllt ist, gießen und senkt sich in Räumen, worin sie sich befindet, mehr zu Boden, zumal ihr Diffusionsvermögen gering (Kellerräume mit Gährungsbottichen, Dunsthöhle bei Pyrmont ꝛc.). Aus solchen Räumen läßt sich die Kohlensäure durch Wegsaugen entfernen oder chemisch durch angefeuchtetes Kalkhydrat oder ein Gemenge des trocknen Hydrats mit gleichen Theilen feingepulvertem Glaubersalz, welches etwas Natronhydrat enthält. Das Nichtverlöschen einer Kerze ist immer ein Zeichen, ob ein Raum hinreichend kohlensäurefrei ist und betreten werden kann.

1 Liter Kohlensäure wiegt bei 760 Millimeter Barometerstand und 0° C. 1,977 Grm. Das Gas weicht in seinem Verhalten mehrfach von dem anderer Gase, namentlich der Luft, ab; sein Ausdehnungscoefficient für 1° beträgt 0,00369 und dem Mariotte'schen Gesetze folgt dasselbe nur unter oder bei einem Drucke von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, darüber hinaus vermindert sich das Volum mehr, als das Gesetz zuläßt.

Wasser absorbirt nach Saussure's Versuchen etwas über 1 Vol. Gas, kann aber unter erhöhetem Druck eine weit größere Menge davon aufnehmen, nach Bunsen bei 0° 1,79, bei 5° 1,45, bei 10° 1,18, bei 15° 1 und 20° 0,9 Vol. Kohlensäure; Aether und Alkohol nehmen mehr davon auf, nämlich 1 Vol. Alkohol bei 0° 4,33, bei 10° 3,5 und bei 20° 3 Vol. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt sich bis zu 3 Atmosphären Druck das vom Wasser absorbirte Volum Kohlensäure nahezu gleich; obgleich sie eine schwache Verwandtschaft zu den Basen zeigt, wird sie doch von einigen derselben begierig aufgenommen, und so vollständig, daß aus ihrer Gewichtszunahme die vorhanden gewesene Kohlensäure ermittelt werden kann. Erhitzt man Kalium in Kohlensäure, so verbrennt es unter Abscheidung von Kohle, eine Zersetzung, welche kein anderer Körper veranlaßt.

Faraday erkannte zuerst die Eigenschaft der Kohlensäure, sich bei starkem Druck und niedriger Temperatur zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu verdichten. Bringt man in den einen längeren Schenkel eines im stumpfen Winkel gebogenen Rohres von starkem Glase englische Schwefelsäure, in den anderen kürzeren aber kohlensaures Ammoniak, schmilzt diese Röhre dann zu, ohne daß sich beide Stoffe berühren, so wird beim Neigen der Röhre die Schwefelsäure zum kohlensauren Ammoniak treten und unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak Kohlensäure frei werden; sie ist aber am Entweichen gehindert, wird sich durch sich selbst comprimiren und in dem einen Schenkel flüssig ansammeln, wenn dieser außerdem von einer Kältemischung gekühlt wird. Nach denselben Principien sind die zu diesem Zwecke von Thilorier und Natterer beschriebenen und angewendeten Apparate eingerichtet, nur daß zur besseren Verwendung und reineren Erzeugung der Kohlensäure die Entwicklungsflasche und die Condensationsräume der Kohlensäure von einander geschieden und nur durch ein Rohr mit einander verbunden sind. Der starke Druck von 36 Atmosphären, welcher die Kohlensäure bei 0° flüssig erhält und der mit der Zunahme der Temperatur um 1° auch um eine Atmosphäre steigt, erfordert hierzu Apparate mit starken, schmiedeeisernen Wänden.

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, wenig in Wasser löslich, mischt sich mit Aether und Weingeist leicht; wenn sie beim Oeffnen der Gefäße ausströmt, so verdunstet sie rasch und würde sich noch viel schneller in Dampf verwandeln, wenn nicht beim Verdunsten eine große Menge Wärme gebunden würde, die der Umgebung entzogen wird; es wird dabei eine solche Kälte erzeugt, daß, während der eine Theil verdunstet, der andere fest wird und als schneeweiße, lockere Masse zurückbleibt; die Kälte, welche beim Verdunsten dieser festen Kohlensäure erzeugt wird, ist ungefähr — 90° und wird zuweilen angewendet, um Körper wie Quecksilber u. s. w. in festen Zustand zu versetzen.

Die Kohlensäure besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure und muß als solche betrachtet werden. Jedes Atom einer zweibasischen Säure verbindet sich mit 2 At. einer Base zu neutralem, mit 1 At. aber zu saurem Salz; es gehört zu dem Charakter einer zweibasischen Säure, daß sie hiernach mindestens zweierlei Verbindungen mit Basen eingeht, neutrale und saure Salze bildet, beim Erhitzen wasserfrei erhalten wird, und daß das in ihr enthaltene Radical in allen ihren Verbindungen an Stelle von 2 At. Wasserstoff steht; sie unterscheidet sich hierdurch wesentlich von einer einbasischen Säure, welche keine sauren Salze bildet, nie durch Erhitzen, sondern allein durch gegenseitige Zersetzung ihrer Verbindungen wasserfrei erhalten werden kann und ein Radical enthält, welches in ihren Verbindungen 1 At. Wasserstoff substituirt.

Wegen ihres gasförmigen Zustandes ist die Kohlensäure nicht durch Erhitzen wasserfrei zu erhalten, allein alle ihre übrigen Eigenschaften und ihre Zersetzungen weisen darauf hin, daß sie eine zweibasische Säure ist; sie muß sich dann aber auch vom Typus: 2 At. Wasser ableiten lassen, das in ihr enthaltene Radical Carbonyl C_2O_2 muß die Stelle von 2 At. Wasserstoff einnehmen, und ihre Formel ist zu verdoppeln:

Typus			
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\KH\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4$
	Kohlensäure.	Saures kohlens. Kali.	Neutr. kohlens. Kali.

Die Kohlensäure findet eine mannigfache Anwendung, z. B. zur Darstellung von Bleiweiß (I. 988), von doppelt kohlensaurem Kali (S. 529), doppelt kohlensaurem Natron, von Mineralwässern (siehe Art. Wasser), in den Rübenzuckerfabriken zur Fällung des Kalks als Carbonat ꝛc. Man benutzt hierzu entweder das aus der Erde ausströmende Gas (Bleiweißfabrikation im Brohlthal), oder stellt dasselbe durch Behandlung von kohlensaurer Kalk- oder Talkerde mit Säuren oder durch Verbrennen von Kohks und Holzkohlen (S. 529) dar.

Ammoniak (I. 507) im Leuchtgas ist als solches für die Respiration nicht schädlich, verbrennt aber zu Wasser und salpetriger Säure, welche auf Metalle corrodirend wirkt und die Luft verdirbt.

Schwefelwasserstoff, SH mit 94,12 Schwefel und 5,88 Wasserstoff, bildet sich aus schwefelkieshaltigen Steinkohlen, indem das Doppeltschwefeleisen beim Erhitzen Schwefel abgiebt, welcher sich im statu nascenti mit einem Theile des in den Kohlen enthaltenen Wasserstoffs vereinigt. Beim Verbrennen liefert der Schwefelwasserstoff in mehrfacher Weise schädlich wirkende schweflige Säure (S. 1453). Eine Kohle mit 4,72 Proc. Schwefel gab ein so schwefelreiches Leuchtgas, daß die Luft in den Sälen einer Maschinenfabrik fast ganz unathembar wurde, obgleich das Gas ordnungsmäßig gereinigt war (Eulenberg, l. c. S. 182).

Dieses Gas findet sich natürlich in den sogenannten Schwefelwässern; es tritt beim Faulen und Erhitzen Schwefel enthaltender organischer Substanzen auf und wird künstlich beim Zersetzen vieler Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren erzeugt, wobei sich die Metalle mit dem Sauerstoff des Wassers zu Metalloxyden verbinden und sich in der Säure lösen, während der Wasserstoff des Wassers an den Schwefel tritt und Schwefelwasserstoff bildet. Den gasförmigen Schwefelwasserstoff erhält man leicht aus der Zersetzung des Schwefeleisens durch Säuren. In eine Gasentwicklungsflasche bringt man Schwefeleisen und Wasser und fügt, nachdem die sämmtlichen Körke luftdicht eingepaßt sind, durch ein Trichterrohr tropfenweise Schwefelsäure hinzu, wobei sogleich eine lebhafte Gasentwicklung eintritt:

$$\underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen.}} + \underbrace{HO.SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{FeO.SO_3}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{HS}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Das Gas wird zunächst durch Wasser geleitet, dann aber am besten über Salzwasser oder mäßig warmem Wasser aufgefangen, worin es weniger löslich ist als in kaltem Wasser. Das Schwefeleisen läßt sich nur schwer frei von metallischem Eisen erhalten, das entwickelte Gas wird dadurch einen Ueberschuß von Wasserstoff enthalten, der aber für die meisten Anwendungen des Gases nicht nachtheilig ist. Will man das Gas ganz rein haben, so übergießt man 1 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit 5 Th. concentrirter Salzsäure und erwärmt; die Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$\underbrace{3HCl}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{SbS_3}_{\text{Schwefelantimon.}} = \underbrace{SbCl_3}_{\text{Antimonchlorür.}} + \underbrace{3HS}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefelwasserstoff ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas; es wirkt eingeathmet giftig, röthet blaue Pflanzenfarben vorübergehend, entzündet sich und brennt mit einer nicht leuchtenden blauen Flamme, ohne selbst die Verbrennung anderer Körper zu unterhalten; bei hinreichendem Sauerstoff wird hierbei schweflige Säure und Wasser entstehen; fehlt es jedoch an Sauerstoff, so scheidet sich Schwefel ab. Es besteht aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf zu 2 Vol. verdichtet, hat ein spec. Gew. von 1,1748; bei einer Temperatur von 18^0 absorbirt Wasser sein $2\frac{1}{2}$-faches, Alkohol sein 6-faches Volum des Gases. Allmälig zersetzen sich solche Lösungen in Berührung mit Luft, indem der Sauerstoff derselben auf den Wasserstoff einwirkt, Wasser bildet, der Schwefel scheidet sich ab und giebt bei weiterer Einwirkung der Luft zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung; ähnliche Zersetzungen dieser Lösungen finden Statt, wenn sie mit Metallsalzlösungen zusammen kommen, da der Sauerstoff der Metalloxyde sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs verbindet, nun aber nicht der Schwefel als solcher, sondern in Verbindung mit Metall, als Schwefelmetall ausgeschieden wird. Da die Schwefelmetalle fast alle in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind, so ist durch die Anwendung des Schwefelwasserstoffs in Lösung oder als Gas ein Mittel gegeben, die Metalle aus ihren Lösungen zu scheiden und bei Anwendung von sauren Lösungen in Säure unlösliche Schwefelmetalle von dadurch zersetzbaren zu trennen. Es werden aus stark sauren Lösungen als unlöslich in Schwefelammonium gefällt: Blei, Quecksilber und Silber schwarz, Wismuth und Kupfer schwarzbraun, Cadmium gelb; als in Schwefelammonium löslich: Gold, Platin und Zinnoxydul schwarzbraun, Zinnoxyd und Arsen gelb, Antimon orange. Nicht aus saurer, dagegen aus neutraler oder alkalischer Lösung werden niedergeschlagen: Eisen und Kobalt schwarz, Nickel schwarzbraun, Mangan röthlich weiß, Zink weiß, Chrom grünlich und Thonerde weiß; letztere beiden Niederschläge sind keine Schwefelmetalle, sondern Oxydhydrate. Alkali- und Alkalierdmetalle werden von Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen. An einigen Metallen, z. B. Silber, oder Metallsalzen, z. B. Bleizucker, ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases durch die Bildung von schwarzen Schwefelmetallen auf ihrer Oberfläche zu erkennen, ohne daß sie in Lösung gebracht sind. Einige Metalle, z. B. Zinn, entziehen dem Schwefelwasserstoff seinen Schwefel vollständig unter Entflammung, während ein gleiches Volum Wasserstoff frei wird.

Schwefelwasserstoff wirkt giftig auf den thierischen Organismus, indem derselbe das Blut zersetzt, vielleicht dadurch, daß er mit dessen Eisen- und Natrongehalt eine Verbindung eingeht (Eulenberg, l. c. S. 262).

Hinsichtlich seines chemischen Charakters gehört der Schwefelwasserstoff zu den Sulfiden, welche sich analog den Sauerstoffsäuren verhalten, sich mit basischen Schwefelmetallen, d. h. mit Schwefelverbindungen derjenigen Metalle vereinigen, deren entsprechende Oxyde Basen sind. Die aus der Vereinigung des Schwefelwasserstoffs mit basischen Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelkalium, entstehenden Salze, welche den Oxydhydraten entsprechen, heißen Sulfhydrate; es sind deren viele bekannt.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 mit 15,8 Kohlenstoff und 84,2 Schwefel, entsteht durch Vereinigung des aus dem Doppelt-Schwefeleisen frei gewordenen Schwefels mit Kohlenstoff, dann auch in Berührung des Einfach-Schwefeleisens mit Kohle. Nach den neuesten Untersuchungen von Barlow, Letheby und Ellisen steht die Größe des Schwefelgehalts in den Kohlen nicht in directem Verhältnisse mit dem Schwefelgehalt im Leuchtgase; weder die Temperatur, noch die Zeitdauer der Destillation, noch das Retortenmaterial zeigen einen praktisch nachweisbaren Einfluß. Beim Verbrennen liefert der Schwefelkohlenstoff schädliche schweflige Säure (siehe Art. Schwefel) und Kohlensäure.

Schwefelkohlenstoff läßt sich darstellen durch Destillation eines Gemenges von 4 Th. Eisenkiespulver und

1 Th. Kohle aus einer irdenen Retorte, aber mit größerem Vortheil, wenn man Schwefeldämpfe auf glühende Kohlen einwirken läßt. Man bringt Kohlenstücke in eine irdene Retorte, welche mit einem durch ihren Tubulus gehenden, fast den Boden der Retorte erreichenden Porzellanrohr versehen ist; die im Ofen liegende Retorte wird zum Rothglühen erhitzt und dann in dieselbe allmälig kleine Stücke Schwefel durch das Rohr gegeben, welche dampfförmig werden und auf die glühenden Kohlen einwirken; es ist darnach zu sehen, daß ein nicht zu großer Zusatz von Schwefel auf einmal erfolgt, da dieser sonst unzersetzt überdestillirt. Schrötter wendet hierzu einen Apparat an, der aus einem irdenen Cylinder von 10 Zoll Breite und 24 Zoll Höhe besteht, welcher mit einem vom Boden abgehenden Ansatzrohre zum Eintragen des Schwefels und einer Abzugsröhre für die entweichenden Dämpfe versehen ist; die Dämpfe werden in einer durch Eis oder kaltes Wasser abgekühlten Vorlage zu einer dicken, gelben Flüssigkeit verdichtet, welche eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff ist, und aus der durch Destillation reiner Schwefelkohlenstoff erhalten werden kann.

Fabrikmäßig wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise dargestellt, daß man einen mit gut ausgeglühter Holzkohle gefüllten gußeisernen Cylinder stehend in einem Zugofen zum Glühen bringt, durch eine Röhre auf den Boden des Cylinders Schwefel gelangen und dessen Dampf dann durch die hohe Kohlensäule streichen läßt. Der Schwefelkohlenstoffdampf tritt zur Condensation in einen Ballon, dann durch ein gekühltes Schlangenrohr. Die Condensation muß möglichst vollständig geschehen, weil der Dampf für die Gesundheit sehr schädlich ist (Eulenburg, l. c. S. 393. 532). Der Apparat von Deiß ist in Dingler's Journ. Bd. 140, S. 133 beschrieben.

Schwefelkohlenstoff ist eine eigenthümlich unangenehm riechende, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die 1,272 spec. Gew. besitzt, sehr flüchtig ist, sich leicht entzündet und mit blauer Flamme unter starker Wärmeentwicklung verbrennt; der Schwefelkohlenstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, ist vorzugsweise ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod; siedet bei 48°.

In der Glühhitze wird der Schwefelkohlenstoff für sich nicht zersetzt, wohl aber giebt er dabei Schwefel unter Abscheidung von Kohle an Metalle ab und setzt sich mit schweren Metalloxyden zu schwefliger Säure, Kohlensäure und Schwefelmetall, mit alkalischen Erden zu Schwefelmetall und Kohlensäuresalz um; Schwefelkohlenstoff löst Jod mit prächtig violetter Farbe.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein Sulfid, da er sich mit Sulfobasen, z. B. mit Schwefelkalium, zu salzartigen Verbindungen umwandelt, welche ganz den Sauerstoffsalzen entsprechen, nur daß an Stelle des Sauerstoffs Schwefel steht. Starke Sauerstoffbasen zersetzen ihn unter gleichzeitiger Bildung von kohlensauren und kohlensulfosauren Salzen:

$$\underbrace{3KO}_{\text{Kali.}} + \underbrace{3CS_2}_{\text{Schwefelkohlenstoff.}} = \underbrace{2(KS.CS_2)}_{\text{Kaliumsulfocarbonat.}} + \underbrace{KO.CO_2}_{\text{Kohlens. Kali.}}$$

Durch Zersetzung eines solchen Kaliumsulfocarbonats mit Säuren erhält man eine Kohlenschwefelwasserstoffsäure. In der Zusammensetzung zeigt der Schwefelkohlenstoff große Analogie mit der Kohlensäure, anstatt deren Sauerstoff er Schwefel enthält; er läßt sich als eine der wasserfreien Kohlensäure entsprechende Schwefelkohlensäure ansehen, seine Formel muß, wie die der Kohlensäure, verdoppelt werden und die erwähnte Verbindung von Kohlenschwefelwasserstoffsäure wäre diejenige, welche der gewöhnlichen Kohlensäure entspricht:

$$\underbrace{C_2O_4}_{\text{Wasserfreie Kohlensäure.}} \quad — \quad \underbrace{C_2S_4}_{\text{Schwefelkohlenstoff.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Kohlensäure.}} \quad — \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2S_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4}_{\text{Kohlenschwefelwasserstoffsäure.}}$$

Der Schwefelkohlenstoff findet mehrfache Anwendung. Er dient unter Andern als Lösungsmittel für Guttapercha, zum Ausziehen von ätherischen Oelen (aus Gewürzen) und Fetten (aus Oelsamen, Bd. II. S. 1092, und Preßrückständen), als Medicament &c. Enthält die Luft etwa $^1/_{20}$ ihres Volums Schwefelkohlenstoff, so wird sie unathembar, wirkt nach Cloëz auf den thierischen Organismus und führt rasch den Tod herbei, weshalb der Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung der Ratten dienen kann. Man gießt zu diesem Zwecke durch ein biegsames Bleirohr mittelst eines Trichters Schwefelkohlenstoff in den betreffenden Raum, zieht das Rohr nach einigen Minuten wieder heraus und bedeckt die Oeffnungen gut mit Erde.

Cyan (Bd I. S. 1431) und Schwefelcyan kommen nur in ganz untergeordneten Mengen im Leuchtgas vor, und verbrennt ersteres zu Kohlensäure und Stickstoff.

Stickstoff, N, tritt unter den gasförmigen Producten der Destillation organischer Körper in kleiner Menge frei auf und rührt wohl nur von der in den Retorten eingeschlossenen und während der Erhitzung ihres Sauerstoffs beraubten atmosphärischen Luft her; diese ist ein Gemenge von 77 Vol. Stickstoff und 23 Vol. Sauerstoff; letztere werden zur Oxydation des Kohlenstoffs der organischen Substanz verbraucht. Der Stickstoff der Luft dient gleichsam als Verdünnungsmittel, um die oxydirenden Eigenschaften des Sauerstoffs zu mäßigen und die Luft für die Respiration tauglich zu machen. Stickstoff ist außerdem ein Bestandtheil vieler thierischer und vegetabilischer Substanzen, läßt sich aber aus diesen weniger leicht darstellen, wie aus der atmosphärischen Luft, der man nur auf geeignete Weise ihren Sauerstoff durch Körper zu entziehen braucht, welche damit beständige Verbindungen eingehen. Daß die Luft, in welcher ein Thier geathmet hatte, nachdem dieselbe zur Abscheidung der Kohlensäure mit Kalkwasser gewaschen worden war, weder zum ferneren Einathmen taugte, noch die Verbrennung unterhielt, veranlaßte Rutherford 1772, dieselbe für ein eigenthümliches Gas zu halten, dessen wahre Natur jedoch erst später Scheele und Lavoisier erkannten. Letzterer nannte dieses Gas: Azot, weil es das Athmen nicht unterhält; Chaptal gab ihm später den Namen

Nitrogen, wegen seines Vorkommens in der Salpetersäure (Acidum nitricum).

Um Stickstoff abzuscheiden, bringt man in eine Flasche, welche luftdicht verschlossen werden kann, etwas Eisenvitriol nebst Wasser, setzt die zur Zersetzung des Eisenvitriols nöthige Menge Kali hinzu, verschließt die Flasche sogleich und schüttelt sie längere Zeit; aller Sauerstoff der eingeschlossenen Luft wird durch das bei der Einwirkung des Kalis auf Eisenvitriol gebildete Eisenoxydul weggenommen werden, und während sich Eisenoxyd bildet, wird der Stickstoff in der Flasche zurückbleiben; man muß diese umgekehrt unter Wasser öffnen, damit das Wasser in die Flasche steigen und die Stelle des verbrauchten Sauerstoffs einnehmen kann. Wie frisch gefälltes Eisenoxydul, so wirken auch schwefelsaures Manganoxydul, Pyrogallussäure mit Natronlauge, mit Salzsäure befeuchtetes metallisches Kupfer, Schwefelkalium, Phosphor; wenn man Phosphor in ein auf Wasser schwimmendes Schälchen bringt, eine Luft enthaltende Glasglocke darüber stellt, so daß sie unten durch Wasser abgesperrt ist, und nun den Phosphor mit einem heißen Draht entzündet, so wird aller Sauerstoff der eingeschlossenen Luft vom Phosphor aufgenommen, der damit schneeweißflockig an den Wänden der Glasglocke hängende Phosphorsäure bildet, die sich bald in dem unten befindlichen Wasser löst; zuletzt wird hierbei der Phosphor verlöschen und an die Stelle des früheren Sauerstoffs wird Wasser in die Glasglocke steigen.

Aus dem Ammoniak läßt sich der Stickstoff abscheiden, wenn man entweder Ammoniaklösung mit Chlor sättigt, wobei Stickstoff frei wird und sich Salzsäure bildet, die sogleich mit dem im Ueberfluß vorhandenen Ammoniak zu Salmiak sich vereinigt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{4NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{3Cl}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{N}_{\text{Stickstoff.}} + \underbrace{3NH_4Cl}_{\text{Chlorammonium.}}$$

oder wenn man salpetrigsaures Ammoniumoxyd in wenig Wasser löst und diese Lösung kocht:

$$\underbrace{NH_4O . NO_3}_{\text{Salpetrigs. Ammon.}} = \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}}$$

Der farblose und geruchlose Stickstoff, eines der gasförmigen Elemente, wurde bis jetzt für eine äußerst indifferente Substanz gehalten, da er sich nicht direct mit irgend einem anderen Elemente zu verbinden schien; nach neuesten Versuchen von Wöhler und Deville hat es sich aber gezeigt, daß einzelne Elemente, z. B. Bor und Silicium eine große Affinität für den Stickstoff haben und sich mit demselben unter Feuererscheinung zu Stickstoffverbindungen vereinigen. Er ist bisher noch nicht condensirt worden, ist wenig in Wasser löslich, leichter als atmosphärische Luft bei einem spec. Gewicht von 0,972, brennt nicht und hindert auch die Verbrennung anderer entzündeter Körper.

1 Liter wiegt bei 760 Millim. Barometerstand und 0° C. 1,256167 Grm. Von Wasser wird Stickstoff nur in geringer Menge absorbirt; nach Bunsen nehmen 100 Vol. Wasser bei 0° 2,035, bei 10° 1,609, bei 15° 1,478 und bei 20° 1,403 Vol. des Gases auf. Specifische Wärme 0,244 (Wasser = 1).

Auf indirectem Wege vereinigt sich der Stickstoff mit Sauerstoff zu vier verschiedenen Verbindungen, von denen zwei Säuren sind: Salpetersäure NO_5 und salpetrige Säure NO_3, zwei gasförmige, nicht saure Oxyde bilden: Stickoxyd NO_2 und Stickoxydul NO. — Ebensowenig läßt er sich direct mit Wasserstoff verbinden, bildet aber damit auf indirectem Wege das Ammoniak NH_3 (Bd. I. S. 507).

Die atmosphärische Luft enthält Stickstoff und Sauerstoff im Gemenge, und zwar dem Gewichte nach im Verhältniß von 77 : 23 und dem Volum nach von 79 : 21, dazu treten wechselnde Mengen von Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak oder Verbindungen desselben, so daß die procentische Zusammensetzung dem Volum nach durchschnittlich folgende ist:

Stickgas	78,35
Sauerstoffgas	20,77
Wasserdampf	0,84
Kohlensäure	0,04
	100,00

Ausdehnungscoefficient 0,003665. 1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 Millim. Barometerstand 1,2932 Grm., 1 Cubikmeter = 1293,2 Grm. Spec. Gew. bei 0° und 760 Millim. Barometerstand = 1 (oder 0,90446, wenn Sauerstoff = 1). Bei 0° ist Luft 773 Mal leichter als Wasser von 4° und 10513,5 Mal leichter als Quecksilber von 0°. Die Atmosphäre erstreckt sich in nachweisbarer Dichtigkeit bis zu einer Höhe von 9¾ Meilen. Die Temperatur der Luft vermindert sich in den unteren Schichten für etwa 600 Pariser Fuß um 1° C.

2) Theer*) (siehe Art. Theer) etwa 4 bis 5, durchschnittlich 4¼ Proc., sehr complicirt und variabel zusammengesetzt je nach der Beschaffenheit der Kohlen und der Destillationstemperatur. 1 Cubikfuß Theer wiegt je nach seinem Flüssigkeitsgrade 70 bis 80 Pfd. Man hat darin unter Anderm folgende Körper gefunden:

				Siedpunkt.
Neutr. Kohlenwasserstoffe.	feste.	Naphtalin	$C_{20}H_8$	220° C.
		Paranaphtalin (Anthracen)	$C_{30}H_{12}$	300
		Paraffin	$C_{24}H_{24}$	370
		Chrysen	$C_{12}H_4$ (?)	232
		Pyren	$C_{30}H_{12}$ (?)	?
	flüssige C_nH_{n-6}.	Benzol (Benzin)	$C_{12}H_6$	86
		Toluol	$C_{14}H_8$	110
		Xylol	$C_{16}H_{10}$	126
		Cumol	$C_{18}H_{12}$	151
		Cymol	$C_{20}H_{14}$	175
Säuren oder Kohlenwasserstoffoxyde.		Carbolsäure	$C_{12}H_6O_2$ (flüssig).	184
		Rosolsäure	$C_{46}H_{22}O_8$ (fest).	?
		Brunolsäure	? (fest).	?
Basen.	Sämmtlich flüssig.	Pyridin	$C_{10}H_5N$	117
		Anilin	$C_{12}H_7N$	182
		Picolin	$C_{12}H_7N$	135
		Lutidin	$C_{14}H_9N$	154
		Collidin	$C_{16}H_{11}N$	179
		Chinolein	$C_{18}H_7N$	239
		Lepidin	$C_{20}H_9N$	255
		Kryptidin	$C_{22}H_{11}N$	274

*) Lunge, Die Destillation d. Steinkohlentheers 1867, S. 5.

Von den hauptsächlichen Anwendungen des Theers war bereits (S. 144) die Rede. Als Material zur Leuchtgasbereitung hat derselbe keinen allgemeineren Eingang gefunden, wohl aber wird derselbe vielfach mit Vortheil als Heizmaterial für die Leuchtgasöfen benutzt; 1 Pfd. Theer kann bis zu 3 1/4 Kohks ersetzen, je nachdem ersterer mehr dick- oder dünnflüssig ist. In der Landwirthschaft benutzt man den Theer mehrfach; Erde mit 2 Proc. Theer gemischt, soll der Kartoffelfäule entgegenwirken. Ein Gemisch von Erde mit 4 Proc. Theer um Pflanzen herumgeschüttet, soll diese gegen Ungeziefer (Schnecken, Insecten ꝛc.) schützen. Durch Tränken von Papier und Filz mit Theer erhält man ein vorzügliches Material zur Bedachung (Theerpappe, Steinpappe, Dachfilz)*).

3) Ammoniak- oder Gaswasser**). Man gewinnt etwa 10 Gewichtsproc. Dasselbe enthält:

Hauptbestandtheile.	Anderthalbkohlensaures Ammoniak $2\,NH_3 . 3\,CO_2 + 2\,HO$.
	Schwefelammonium NH_4S.
Unwesentliche Bestandtheile.	Chlorammonium NH_4Cl.
	Cyanammonium NH_4C_2N.
	Schwefelcyanammonium $NH_4C_2NS_2$.

Hubrecht fand in 100 C.-C. Gaswasser der Gröninger Fabrik nach dem Verdampfen, mit wenig Kalkhydrat 2,425 Grm. Ammoniak, zum größten Theil als neutrales kohlensaures Salz, zum geringeren als Schwefelammonium und unterschwefligsaures Salz. Cyankalium und Schwefelcyankalium waren nicht darin.

Das Gaswasser dient zur Darstellung von Ammoniaksalzen (I. 540), indem man dasselbe mit Aetzkalk erhitzt und das entweichende Ammoniak in Schwefelsäure, Salzsäure oder Wasser leitet. Bolley empfiehlt in seiner chem. Technologie, Bd. II., 2. Gruppe, S. 149 einen von Rose in Schöningen bei Braunschweig angegebenen Destillirapparat, welcher die Absorption der empyreumatischen Oele gestattet, welche sonst entweichen und der Umgebung lästig fallen. Laming empfiehlt die Anwendung des Gaswassers zur Sodabereitung (Wagner's Jahresber. 1863, S. 713). Auch benutzt man dasselbe zur Darstellung von kohlensaurem Ammoniak (Polyt. Centralbl. 1866, S. 1069).

Die Ausbeute an Theer und Gaswasser ergiebt sich für verschiedene englische Steinkohlen aus den S. 1445 mitgetheilten Tabellen. Erdmann erhielt aus einem Ctnr. (110 Pfd.) der besten Zwickauer Kohle 59,8 bis 63,5 Pfd. Kohks, 4,81 bis 7,9 Pfd. Theer und 10,6 bis 15,4 Pfd. Ammoniakwasser.

Man prüft das Gaswasser auf seinen Ammoniakgehalt entweder dadurch, daß man eine abgewogene Portion mit Salz- oder Schwefelsäure versetzt, zur Trockne dampft und aus der Menge des erhaltenen Salzes den Ammoniakgehalt berechnet, oder daß man eine abgewogene Portion mit überschüssiger Salzsäure einige Minuten kocht, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auszutreiben, dann unter Kalkzusatz das Ammoniak abdestillirt und das erfolgende wäßrige Ammoniak mit Normalschwefelsäure titrirt (I. S. 564).

4) Kohks (S. 333). Man erhält je nach der Beschaffenheit der Steinkohle und der Behandlungsweise 50 bis 75 Proc. mehr oder weniger aufgeblähter Kohks, entweder direct aus der Steinkohle zurückbleibend oder aus höher gekohlten Gasen in der Hitze abgeschieden (Retortengraphit). Letzteres Product füllt die Höhlungen des ersteren aus und findet sich auf dessen Oberfläche häufig in Gestalt warziger, faden- oder baumförmiger Verästelungen, ertheilt auch den Kohks das metallisch glänzende Ansehen. Auch überzieht dieses Product die inneren Retortenwände, und zwar wegen der angewendeten größeren Hitze thönerne mehr als eiserne, in sehr dichten steinharten, oft mehrere Zoll dicken Rinden, welche seltener auf mechanischem Wege, als durch Verbrennen von Zeit zu Zeit zu entfernen sind, weil sie die Wärme schlecht leiten und den Raum der Retorte vermindern. Behuf des Verbrennens der Ansätze heizt man die leere Retorte bei halb geöffnetem Deckel oder leitet durch ein in den Retortendeckel gestecktes verschiebbares Eisenrohr Luft an die betreffenden Stellen. Auch löst man den Graphit wohl durch Benetzen der Retortenwände mit Wasser los, wobei der Boden der Retorte zur Schonung mit Asche bedeckt wird. Man verwendet die Krusten zum Heizen, auch wohl zur Darstellung von Kohlenelementen für die Bunsen'sche Batterie. Je nach dem Hitzgrade, wobei er entstanden, hat der Graphit ein spec. Gew. von 1,723 bis 2,356, verschiedene Härte (er schlägt zuweilen am Stahl Funken) und bis 2,5 Asche.

Wegen größerer Güte und Schönheit werden die Kohks aus gewöhnlichen Verkohkungsöfen theurer bezahlt als aus Gasöfen und beträgt in Deutschland die Differenz zwischen den Preisen wohl 50 bis 60 Proc. der ersteren (Dingler's Journ. 160, 394).

Bei der Leuchtgasbereitung erfolgen dem Gewichte nach von sächsischen Kohlen 50 bis 60, Saarbrücker 60, westphälischen 70 und Newcastle Kohlen 70 bis 75 Proc. Kohks.

Darstellung des Leuchtgases. Dieselbe umfaßt nachstehende Operationen:

Die Destillation der Steinkohlen, die Condensation der im Leuchtgas enthaltenen öligen und wäßrigen Dämpfe (Theer, Ammoniakwasser) in Vorlagen, das Waschen im Kohksreiniger (Scrubber) und die Reinigung des Leuchtgases von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak im Kalkreiniger.

A. Trockne Destillation der Steinkohlen.

Die hierbei erforderlichen Apparate ꝛc. sind:

1) Retorten. Was die Gestalt der Retorten anbetrifft, so verwendete man in England bei den ersten Versuchen stehende Cylinder von Gußeisen, mit einem Deckel verschlossen und mit einem seitlichen Abzugsrohr für die Destillationsproducte. Bald darauf gab man dem Cylinder eine schräge Lage und machte behuf bequemen Ausräumens der Kohks den Boden beweglich.

---

*) Die Eindeckung mit Theerpappe von L. Degen, München 1859, Kaiser.

**) Lunge, Ueber die Verarbeitung des Steinkohlentheers und des Ammoniakwassers, Braunschweig, Vieweg; Dingler's Journ. 184, 512; Lunge, Destillation des Steinkohlentheers ꝛc., Braunschweig 1867, S. 136.

Diese unpraktisch gefundene Form wurde dann durch horizontal gelegte Cylinder verdrängt, welche aber die Wärme nur ungleichmäßig durch die Masse im Innern durchdringen ließen und in Folge dessen ein minder gutes, in den verschiedenen Perioden sehr ungleichmäßig zusammengesetztes Leuchtgas gaben. Zur Vergrößerung der Retortenheizfläche gab man ihnen dann eine rein elliptische oder unterwärts etwas eingebogene elliptische Form, welche vielfach in diejenige eines ⌓ übergegangen ist. Man rundet an derselben wohl die unteren scharfen Kanten, welche vom Feuer besonders leiden, ab. Wenngleich die ⌓-förmigen Retorten die Ausbreitung der Steinkohlen in einer gleich dicken Lage (höchstens 4 Zoll hoch) gestatten, so findet man doch noch häufig flachelliptische, weil sich diese besser im Ofen arrangiren lassen, für eine gewisse Anzahl einen kleineren Raum erfordern und längere Dauer haben. Man trifft übrigens auch noch kreisrunde Retorten, namentlich in England. Zu breite Retorten nehmen viel Platz ein und lassen eine leichtere Verstopfung des Abzugrohrs zu.

Das Material zu den Retorten besteht entweder aus Roheisen oder Thon*). Letztere 1820 von Grafton in Edinburg patentirt, haben erstere seit einer Reihe von Jahren immer mehr verdrängt. Die thönernen Retorten sind billiger als eiserne, und der Zerstörung durch Abbrand und durch den Schwefel der Kohksfeuerung weniger ausgesetzt, haben also eine längere Dauer und geben, weil sie stärker erhitzt werden können, unter Abkürzung des Processes eine um etwa 3 Proc. größere Ausbeute an Gas (S. 1484), dessen Leuchtkraft trotz höherer Temperatur der Retortenwände nicht geringer ist, als desjenigen aus eisernen Retorten. Bei der höheren Temperatur setzen sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe vollständiger in gasförmige um. Dagegen erfordern Thonretorten, damit sie nicht springen, eine vorsichtige Behandlung, namentlich gleichmäßiges Feuern und eine zweckmäßige Ofenconstruction; wegen ihrer Porosität lassen sie leichter Gas durch, ja es können sogar nach Deville (Dingler's Journ. 160, 361) trotz des Gegendrucks durch Diffusion Feuergase durch die porösen Wände ins Innere der Retorte gelangen. Diese Gasverluste durch die porösen Wände und Risse, welche bei dem Versatze des Thons mit viel und großen Stücken Chamotte entweder schon beim ersten Anfeuern oder doch nach mehrtägigem Gebrauche entstehen, mag man rasch oder langsam anheizen, ist ohne große Bedeutung, indem sich die inneren Wände oft schon in den ersten 24 Stunden des Betriebes mit Retortengraphit überziehen, welcher besser als alle anderen Bindemittel die Risse verschließt. Damit sich derselbe nicht zu fest ansetzt, müssen die Innenwände möglichst glatt gemacht werden. Größere Risse sind mit Thon auszustreichen. Als ein anderes wesentliches Mittel zur Vermeidung der Gasverluste haben sich für Thonretorten Exhaustoren (Aspiratoren) bewährt, Apparate zum fortwährenden Wegsaugen des entwickelten Gases, in Folge dessen der Druck in denselben und in dem Hauptleitungsrohre vermindert oder = 0 erhalten werden kann. Durch Anwendung solcher Exhaustoren vermindert sich der Absatz von Retortengraphit bedeutend, indem die Gase weniger lange in den Retorten bleiben und so der Zersetzung minder ausgesetzt sind, und die Gasmenge vergrößert sich per Tonne Steinkohlen um ca. 200 Cubikfuß. Grafton fand, als man in einer großen Retorte von 5 Fuß Weite und 16 Zoll Höhe den Druck absichtlich auf 14 Zoll Wasser steigerte, nach zwei Monaten einen Graphitabsatz, der über 1 Proc. der destillirten Kohle ausmachte. Da für kleine Gasanstalten nach Below (Deutsche Gewerbeztg. 1859, S. 201) der Aufwand für einen Exhaustor und dessen Bewegung zu groß ist, als daß er durch die Mehrausbeute an Gas gedeckt würde, so muß man hier in eisernen Retorten mit möglichst geringem Drucke (einer Wassersäule bis zu 7 Zoll entsprechend) arbeiten. In England ist die Anwendung thönerner Retorten, ganz kleine Gaswerke ausgenommen, fast ganz allgemein geworden. Walcott (Dingler's Journ. 161, 428) hat eine Construction mit Thonretorten für kleine Werke angegeben, welche auch ein leichtes Verbrennen des Retortengraphits gestattet.

Church fand die durchschnittliche Dauer und Leistung eiserner und thönerner Retorten der ⌓-Form von 15 auf 13 Zoll im Querschnitt und von $7\frac{1}{2}$ Fuß Länge wie folgt:

		Eiserne R.	Thönerne R.
Dauer der Retorten.....	Tage.....	365	912
Destillirte Kohlenmenge..	Ctnr.	2190	5472
Erhaltenes Gas........	Cubikfuß .	985500	2462400

Funk giebt die Dauer thönerner Retorten auf dem Bahnhofe zu Hannover zu $1\frac{1}{2}$ Jahr, gußeiserner zu 42 Wochen an, Jahn nach in Deutschland zumeist gemachten Erfahrungen zu resp. $1\frac{1}{2}$ und 1 Jahr. Bei Anwendung einer Chamottehülle dauern gußeiserne Retorten durchschnittlich 8 bis 9 Monate, thönerne, namentlich innen glasirte 2 bis $2\frac{1}{2}$ Jahr. Es trägt zur Haltbarkeit der Thonretorten bei, wenn man dieselben auch während des Stillstandes befeuert. Während eine gußeiserne Retorte an 70 bis 75 Thlr. kommt, so kostet eine thönerne nur 20 bis 35 Thlr. oder mindestens 50 Proc. weniger, auch sind bei thönernen Retorten die Kosten des Einmauerns um 20 Proc. geringer. Hinsichtlich des Brennmaterialverbrauchs hat Church beobachtet, daß derselbe bei kurzen Retorten beiderlei Art nahezu gleich war, indem man 25 bis 30 Proc. der erzeugten Gaskohks verbrauchte, von denen 1 Tonne Newcastler Steinkohlen 1 Chaldron (36 engl. Scheffel = 2000 Pfd.) lieferte.

In Betreff der Dimensionen der Retorten hat fast jede Gasanstalt ihre besondere Retorte; es wäre höchst wünschenswerth, sich über gewisse Formen und Dimensionen zu einigen, da die Retortenfabrikanten jetzt nicht in der Lage sind, von jeder einzelnen Sorte einen Vorrath zu halten und eine rasche Ausführung von Bestellungen Qualität und Haltbarkeit der Retorten vermindern kann. Bei Längen von 7 bis 9 Fuß und Wandstärken von 2 bis 3 Zoll haben die Retorten 16 bis 22 (selten 15 bis 25 Zoll) Weite und 12 bis 18 Zoll Höhe bei 9 bis 15 Ctnr. Gewicht und 20 bis 36

*) Ueber thönerne Retorten: J. Church in Dingler's Journ. 146, 357; Jahn im Polyt. Centralbl. 1858, S. 289; Funk in Dingler's Journ. 136, 77; Geith im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1144; Schnuhr ebend. 1863, S. 1151.

Thlr. Kosten. Thönerne Retorten für 200 Zollpfd. Kohlen, welche zur Hälfte bis zu $^3/_5$ den inneren Raum füllen, haben gewöhnlich 18 Zoll großen, $14^1/_2$ bis 15 Zoll kleinen Durchmesser und 9 Fuß Länge. Die Wandstärke von 2 bis 3 Zoll wächst am Kopfstück behuf Aufnahme des Mundstückes auf $3^1/_2$ bis 4 Zoll an.

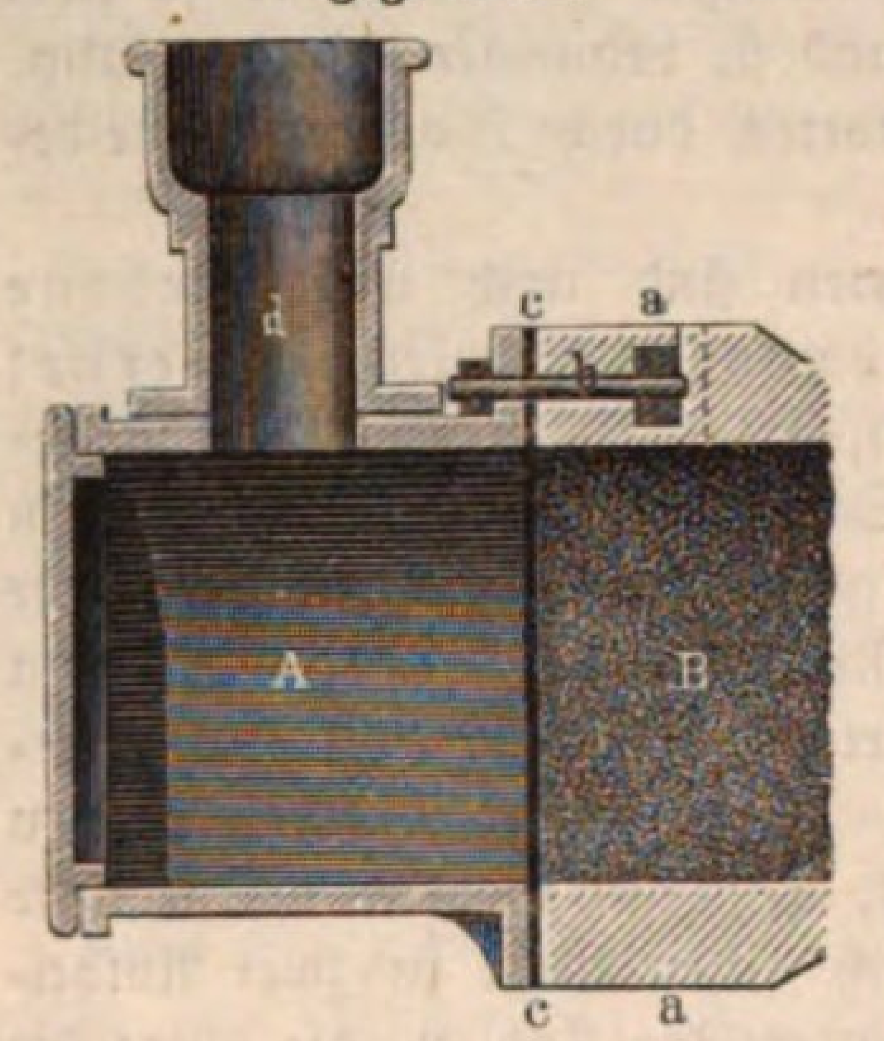
Die Fabrikation der thönernen Retorten bot anfangs viele Schwierigkeiten, weil die großen Thonstücke beim Brennen häufig zersprangen. Man fügte sie deshalb aus mehreren Theilen zusammen, die mit feuerfestem Thon zusammengekittet wurden. Joseph Cowen fabricirte zuerst 1844 thönerne Retorten in einem Stück und seit dieser Zeit werden sie in vielen Fabriken Deutschlands (Eckardtstein's Erben in Berlin, F. S. Oest u. Comp. daselbst, Vygen in Duisburg, Gesellschaft Eintracht in Oberhausen, March in Charlottenburg, Geith in Coburg, Didier in Podejuch bei Stettin, Margarethenhütte bei Bautzen in Sachsen), Belgiens (Boucher zu Ghislain, Pastor, Bertrand u. Comp. in Andenne), Frankreichs (Bosquet u. Comp. in Lyon) und Englands (Cowen, J. u. Comp. in Newcastle on Tyne, Stephenson u. Comp. ebendaselbst) hergestellt. Ein möglichst feuerbeständiger, wenig schwindender und plastischer Thon wird je nach seiner Fettigkeit mit $^1/_2$ bis 3 Th. Chamotte bis zu Erbsengröße gut zusammengearbeitet, damit die Retorten unbeschadet der Feuerbeständigkeit dem Temperaturwechsel möglichst widerstehen, dann zunächst der Boden der Retorte nach einer Schablone eingestellt und derselbe in den unteren Theil einer der Höhe nach aus 4 bis 6 zusammenschraubbaren Theilen bestehenden Form gebracht. Jeder Formtheil ist wieder in zwei Hälften zerschnitten. Man legt nun den Thonboden in den untersten Theil der Form, bringt an die Seiten desselben Thon, vereinigt denselben mit dem Boden durch Schlagen mit einem Hammer und bildet dabei gleichzeitig die Wände, welche äußerlich die Gestalt der Form erhalten. Dann setzt man einen zweiten Formtheil auf, fährt auf angegebene Weise mit der Bildung der Wände fort, bis die Retorte nach dem Aufsetzen des letzten Formtheiles (Kopfform) die erforderliche Höhe erhalten hat. Man nimmt allmälig die einzelnen Formtheile wieder ab, läßt an der Luft trocknen, glättet das Innere sorgfältig, formt die Bolzenlöcher ein, trocknet in einem geheizten Raume bei allmälig steigender Temperatur vollständig, brennt die Retorten äußerst gleichmäßig und sehr scharf und läßt sie vorsichtig abkühlen. Seltener sind die Retorten innen glasirt.

Wohlfeilere und eine Dauer bis zu 5 Jahren erreichende gemauerte Retorten stellt man in England aus Dinassteinen (Dingler's Journ. 167, 158) her, welche aus einem mit 1 Proc. Kalk versetzten zerkleinerten Sandstein (Dinafelsen), bei Neath in Südwales vorkommend, geformt und gebrannt sind. Man mauert daraus im Ofen die Retorten 3 bis 4 Zoll stark nach einer quadratförmigen Schablone mittelst feuerfesten Thones möglichst frei auf und bringt nur die nothwendigen Unterstützungen an. Solche Retorten können bei 7 Fuß Länge und 3 Fuß 2 Zoll Weite an 5 Ctnr. Kohlen fassen (Spinney), zuweilen sind sie bis 20 Fuß lang, 5 Fuß weit und $2^1/_2$ Fuß hoch bei 7- bis 8-fachem Querschnitt der gewöhnlichen Retorten, und werden von beiden Seiten beschickt (Clift, Croll'sche Oefen). Man fertigt solche großen durchgehenden Retorten meist aus 3 Stücken an, die mit Chamottemasse verbunden werden. Diese Retorten haben zwei Mundstücke und zwei Abzugsröhren für Gas und gewähren den Vortheil, daß man 1 bis $1^1/_2$ Fuß an Länge gewinnt, weniger Brennstoff als zu zwei kleinen Oefen braucht und sie bequemer reinigen kann. Seltener gehen die Retorten durch 1 oder 2 Scheidewände hindurch.

Außer den angeführten sind noch verschiedene Retortenconstructionen empfohlen. Sernet (Polyt. Centralbl. 1855, S. 1274) bringt in der Retorte eine horizontale Scheidewand an, damit die in der unteren Abtheilung gebildeten Destillationsproducte nicht zu rasch aus der Retorte entweichen, sondern am hinteren Ende der Retorte in die obere Abtheilung gelangen und diese ganz durchziehen. — Salomon (Polyt. Centralbl. 1859, S. 1696) theilt die Retorte in ähnlicher Weise durch einen Rost in zwei Abtheilungen, von denen die untere die Kohlen, die obere die Kohks von der vorigen Beschickung erhält, was aber das Chargiren sehr erschwert. Behuf schnellerer Entleerung von Kohks und besserer Ausnutzung der Wärme wendet Evans (Polyt. Centralbl. 1863, S. 112) eine große stehende abgestumpft conische Retorte von Thon oder Eisen an. — Rotsch (Dingler's Journ. 154, 74) führt die Destillationsproducte am hinteren heißeren Ende der Retorte ab. — Copcutt's Fitzmauriceretorte (Dingler's Journ. 164, 452) läßt eine Gasentwicklung bei niedrigerer Temperatur zu, bei welcher der Schwefel der Kohks nicht wesentlich afficirt wird. — In Gurney's Retorte (Dingler's Journ. 168, 385) befindet sich ein Krätzer, mittelst dessen die Kohks während des Betriebes an das eine Ende der Retorte gezogen werden, wo sie durch eine mit einem Verschluß versehene Röhre herausgelangen. Das Chargiren geschieht in einem oben und unten mit Schieber versehenen, mit dem anderen Ende der Retorte communicirenden Cylinder. Man füllt denselben bei geschlossenem unteren Schieber, schließt den oberen und öffnet den unteren. Bei dieser Einrichtung ist der Gasverlust beim Chargiren 2c. auf ein Minimum beschränkt. Das Gas gelangt in einen combinirten Condensator und Gasometer. — Kopp (Polyt. Centralbl. 1857, S. 44) will behuf ununterbrochener Leuchtgasfabrikation die Beschickung durch einen Rumpf vorn in die Retorte bringen und dieselbe von da stoßweise durch einen Kolben nach einem Kettenrost bewegen, welcher sie fort- und die gebildeten Kohks aus der Retorte in einen schrägen, in Wasser mündenden Canal führt. Auch hat man durch rotirende Retorten eine gleichmäßigere Zersetzung der Kohlen herbeiführen wollen, wodurch aber der Apparat zu complicirt wird. — Wallcott's Ofenconstruction (Dingler's Journ. 161, 428) soll die Ausnutzung der Wärme und die Zerstörung des Retortengraphits erleichtern. — Below's Universalgaserzeugungsofen (Polyt. Centralbl. 1864, S. 1085) soll ein leuchtkräftigeres Gas als sonst bei geringeren Dimensionen des Apparats liefern.

Der Verschluß der Retorten, sowohl eiserner als thönerner, wird durch ein eisernes Mundstück nebst Deckel hergestellt. Das mit einer Flantsche versehene Mundstück wird an die Flantsche der eisernen Retorte angeschroben (Fig. 1198), die thönernen Retorten B sind am Rande a verstärkt, enthalten darin sechs mit einem Querstück versehene, während des Formens eingesteckte Bolzen b, an welche die Flantsche c des Mundstückes A angeschroben wird, nachdem zwischen letzteren und den Retortenrand ein Kitt gebracht worden. Diesen bereitet man gewöhnlich aus 2 Th. gebranntem Gips und 1 Th. Eisenfeile, mit einer concentrirten Lösung von Salmiak zu einem Brei angerührt.

Fig. 1198.



Schilling nimmt als Kitt 8 Pfd. Eisenbohrspäne, 4 Loth Salmiak, 2 Loth Schwefel, 1 Pfd. Chamotte und 1 Pfd. feuerfesten Thon trocken vermengt und mit Wasser zu einem steifen Brei angemacht, welcher dadurch fest wird, daß sich bei Gegenwart von Wasser gewässertes Schwefeleisen durch Einwirkung von Schwefel auf Eisen bildet, welches an der Luft in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Durch den Salmiak wird das Umsetzen befördert. Bernard (Dingler's Journ. 148, 316) setzt einen Kitt für Gasretorten zusammen aus 12 Pfd. Eisenfeile, 2 Pfd. Cement, 1 Pfd. Gips, 4 Loth Salmiak, 3 Loth Schwefel und $1\frac{1}{2}$ Schoppen Essig. Ein guter Kitt besteht auch aus 1 Pfd. Eisenfeile, 1 Loth Schwefel, 1 Loth Salmiak und $\frac{1}{3}$ Pfd. feuerfestem Thon.

Das Mundstück enthält noch, entweder damit in einem Stück oder besser angeschroben, das Rohrende von 5 bis 6 Zoll Weite, d, mit einer Muffe zur Aufnahme der zur Vorlage führenden 4 Zoll weiten Röhre zur Ableitung der Destillationsproducte.

Der Retortendeckel kann in Gestalt einer schmiedeeisernen oder gußeisernen, außen mit einer kreuzförmigen Verstärkung und seitlichen Führungen d versehenen Platte A (Fig. 1199) auf verschiedene Weise an dem Mundstück B (Fig. 1200) befestigt werden. Letzteres enthält angegossene Ohren a, durch welche Schienen b gesteckt und in ihren Durchlöcherungen mit Splinten c versehen werden. Man schiebt den Deckel A in den Führungen d über die Schienen b gegen den mit Lehm bestrichenen Retortenrand vor, steckt durch die Schienen b einen Querarm e und preßt ihn mittelst der Schraube f gegen das Mundstück an.

Fig. 1199.



Nach einer anderen Einrichtung (Fig. 1201) nehmen die Schienen a an ihren hakenförmig gekrümmten Enden eine Querstange b auf, welche in der Mitte rechtwinklig dagegen eine an dem einen Ende mit einer Kugel c beschwerten und am kurzen Ende mit einem Haken d versehenen Kniehebel hat. Die Kugel drückt den langen Arm abwärts und dadurch mit dem kurzen Arm den Deckel fest ans Mundstück. e Ohren. f Splint.

Fig. 1200.

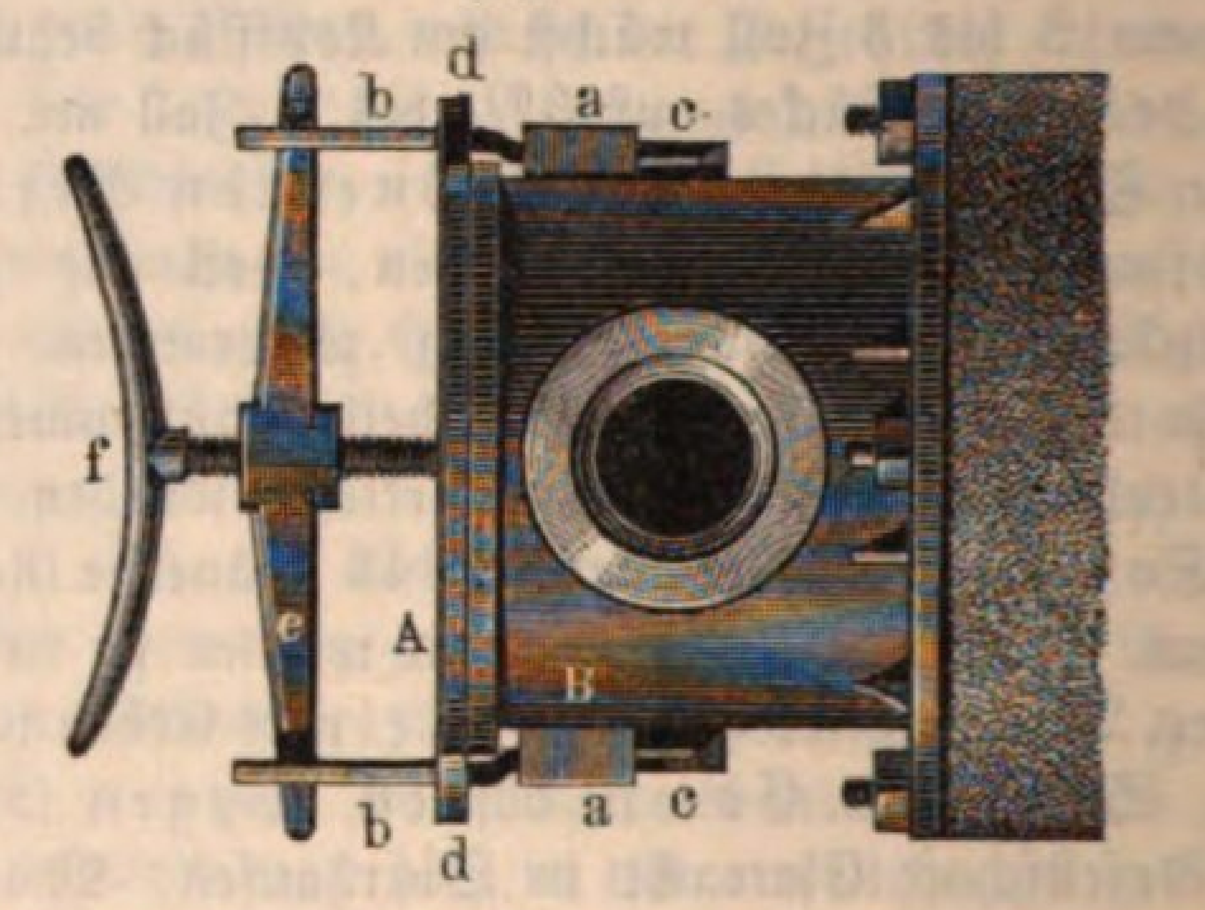
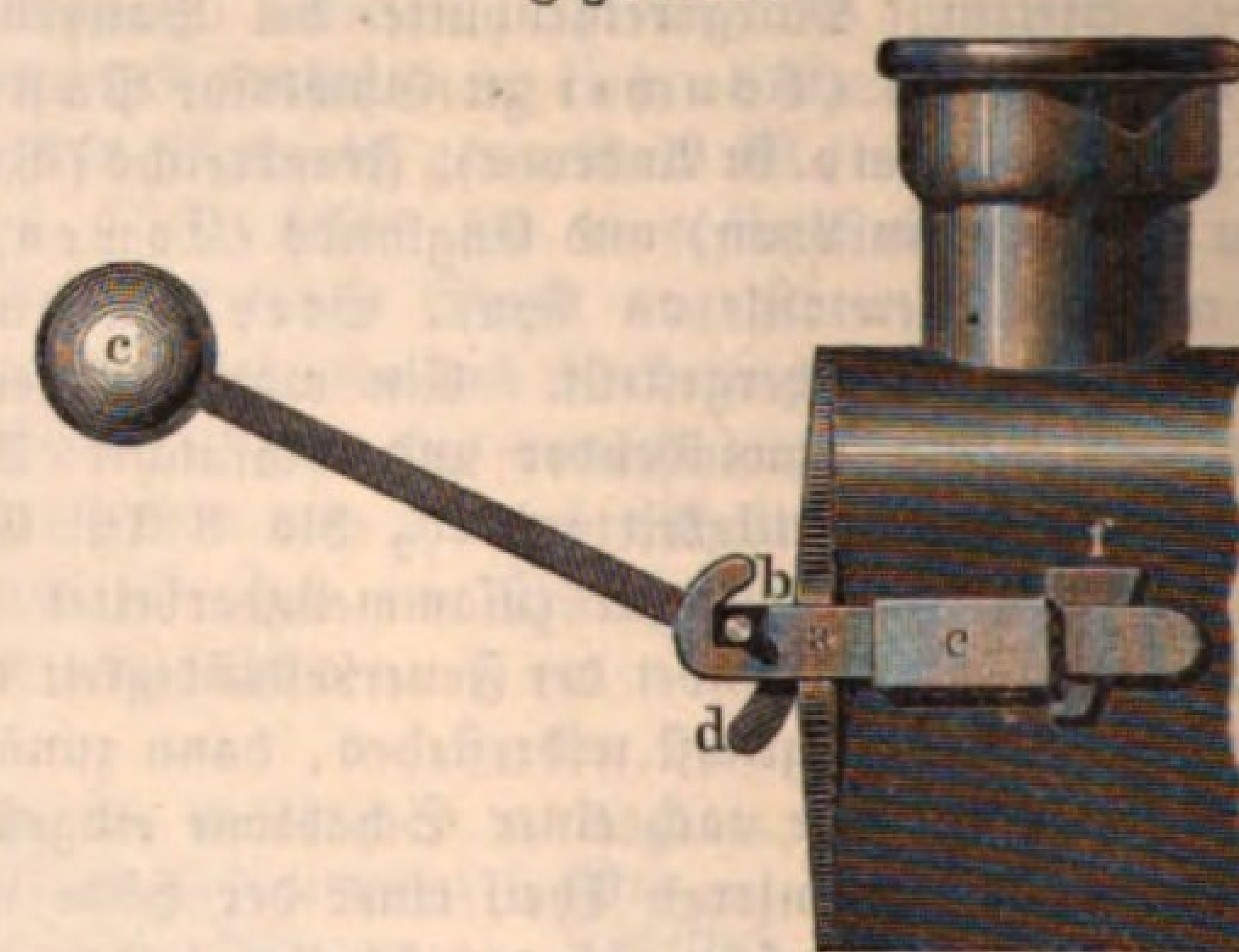


Fig. 1201.



2) Oefen. Auf die Construction der Oefen influiren hauptsächlich:

a) Die Anzahl der Retorten, welche man über eine gemeinschaftliche Feuerung legt. Diese richtet sich vor Allem nach der Größe der Consumtion, dann auch nach dem zur Disposition stehenden Platz.

Kleinere Gasanstalten haben Oefen mit 1 bis 3, größere gewöhnlich mit 5 bis 7 Retorten bei etwa 6 Zoll horizontaler Entfernung in einem Stockwerk, während in großen Städten Englands aus zwei Stockwerken bestehende Oefen mit 10 bis 14 Retorten vorkommen. Letztere legt man hauptsächlich zur Ersparung von Platz an, wenn der Grund und Boden, wie meist in größeren Städten, sehr kostspielig ist. Bei minder beschränktem Raume empfehlen sich, und dies ist meist die deutsche Einrichtung, Oefen mit 5 bis 7 Retorten wegen ihrer bequemeren Bedienung, ihres sichereren Ganges und guter Ausnutzung des Brennmaterials. Die früher am häufigsten angewendeten Oefen mit 5 Retorten (Fig. 1204) wurden durch siebenretortige verdrängt und vor diesen giebt man neuerdings den sechsretortigen (Fig. 1206) den Vorzug, indem dieselben eine gleichmäßiger gesteigerte Temperatur und eine

größere Leistungsfähigkeit zulassen, als wenn, wie bei den Siebeneröfen, unmittelbar über dem Feuer noch eine Retorte liegt, welche der Flamme weniger freien Spielraum gestattet. Uebersteigt der Bedarf an Gas im Winter nicht über 10000 Cubikf. in 24 Stunden, so genügt 1 Retorte, bei 30000 Cubikf. wendet man Oefen mit 2 Retorten an.

Je nach der Kostspieligkeit des Platzes und der Größe des Werkes legt man die Oefen in einfachen oder doppelten Reihen mit den Rücken an einander und es besteht dann jeder solcher Doppelöfen entweder aus zwei einfachen Oefen mit besonderen Retorten oder die eisernen, thönernen oder gemauerten Retorten (S. 1485) gehen nach der Tiefe durch beide einfache Oefen und werden von beiden Seiten chargirt, wie zuweilen für große Productionen in England. Ein derartiger Ofen von Croll (Bolley, l. c. S. 196) enthält zwei Etagen, in der oberen, mit dem Feuerungsraum versehen, 7 Thonretorten, in der unteren 7 Eisenretorten, welche von der aus der oberen Etage herabkommenden Flamme erhitzt werden. Letztere entweicht nach unten in Füchse.

b) Das Retortenmaterial. Gußeiserne Retorten bedürfen eines größeren Schutzes gegen die Stichflamme und sind zur Verminderung des Abbrandes und der Einwirkung der schwefligen Säure aus den Kohks entweder durch einen Ziegelbeschlag geschützt oder man überwölbt den Feuerungsraum und läßt durch Oeffnungen in diesem Gewölbe die Flamme sich vertheilen (Fig. 1204). Thonretorten bringt man auf den erforderlichen Unterstützungen möglichst frei über der Feuerung an (Fig. 1202) und die Flamme gelangt aus dem Feuerungsraum direct in den Retortenraum. Zuweilen finden sich in einem Ofen eiserne und thönerne Retorten der Art vertheilt, daß erstere zuletzt von der Flamme bestrichen werden.

c) Das Brennmaterial. Als solches kommt zur Anwendung:

α) Kohks von der Gasbereitung. Da Kohks an und für sich beim Verbrennen nur eine kurze Flamme geben, welche den Retortenraum nicht ausfüllen würde, so müssen dieselben in brennbare Gase (Kohlenoxydgas) dadurch verwandelt werden, daß man bei Thonretorten sie auf einem aus 2 bis 3 beweglichen schmiedeeisernen Traillen von etwa 1 $^1/_2$ Zoll Seite und 3 $^1/_2$ Fuß Länge bestehenden Rost von etwa nur 2,25 Quadratfuß Oberfläche in einem engen sich nach oben erweiternden Feuerraum (unten etwa 6 Zoll, oben 16 Zoll breit) in einer 12 bis 16 Zoll hohen Lage verbrennt (Fig. 1202). Die hierbei oberhalb des Rostes gebildete Kohlensäure geht beim Durchstreichen der glühenden Kohkssäule in Kohlenoxyd über, welches dann beim Verbrennen die Retorten umspielt. Die Bildung brennbarer Gase wird noch dadurch vermehrt, daß man im Aschenfall einen Wasserkasten (Schiff) anbringt (Fig. 1202), aus welchem durch die strahlende Wärme und hineingefallene glühende Cinder Wasserdampf entwickelt wird. Dieser kühlt den Rost und geht beim Durchstreichen der glühenden Kohks in Kohlenoxyd und Wasserstoff über. Damit eine möglichst vollkommene und gleichmäßige Destillationshitze erzeugt wird, muß der Rost öfters von den gebildeten Schlacken befreit werden und einen angemessenen Zug haben. Wenigstens alle 6 Stunden entfernt man die Brennmateriallage und die Schlacken, bringt die noch glühend gebliebenen Kohks wieder hinein und wirft neuen Brennstoff auf. Bei derartigen Feuerungen ist überall weniger Zug erforderlich, als bei anderen, wo ein Gemenge von Kohks und Kohlen auf Rosten mit großer Oberfläche ohne Gasgenerator, wie öfters bei eisernen Retorten (Fig. 1205), verbrennt. Die Wärme wird vollständiger ausgenutzt, wenn die verbrauchten Feuergase nicht durch Züge im Ofengewölbe entweichen (Fig. 1205), sondern in der Höhe der untersten Retorten in der Rückwand des Ofens (Fig. 1202). Während man früher zur Destillation mehr Brennstoff verbrauchte, als Kohks erfolgten, so bedarf man jetzt meist nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ der letzteren, in England 25 bis 27, in Deutschland 20 bis 25 Pfd. auf 100 Pfd. zu vergasende Steinkohlen, in Folge dessen das Gas viel billiger geworden ist. Man rechnet auch den Verbrauch an Kohks bei großen Werken und Oefen mit 7 und mehr Retorten auf 26 bis 30, bei 1 bis 5 Retorten auf 36 bis 50 Proc. der producirten Kohks. Könnte man gleich die aus den Retorten gezogenen Kohks noch glühend auf den Rost bringen, so wäre die Ersparung noch größer, aber dies geschieht behuf Controlirung des Kohksausbringens nicht.

Die Größe der Rostfläche rechnet man, wenn sich die Rostspalten zur Rostfläche wie 1 : 2 verhalten, durchschnittlich für einen Ofen mit

1 Retorte	zu	1 $^1/_4$	bis	1 $^1/_2$	Quadratfuß,
2 Retorten	„	1 $^1/_2$	„	1 $^3/_4$	„
3 „	„	1 $^3/_4$	„	2	„
5 „	„	2	„	2 $^1/_4$	„
6 „	„	2 $^1/_4$	„	2 $^1/_2$	„
7 „	„	2 $^1/_2$	„	3	„

bei einer Breite der Roststäbe von 1 $^1/_4$ bis 1 $^1/_2$ Zoll und einer Länge von $^1/_3$ der Retortenlänge und mindestens 9 bis 12 Zoll Schichthöhe des Brennmaterials. Der mindestens 70 bis 100 Fuß hohe Schornstein erhält für jeden Quadratfuß Rostfläche etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ Quadratfuß Querschnitt. Der Hauptcanal einer Ofenreihe liegt zweckmäßig über den Oefen.

Wagner (Technologie V. 265) hat die Retortenöfen je nach dem Lauf der Flamme im Ofen in vier Systeme getheilt.

β) Theer kommt wohl zur Verwendung, wenn dessen anderweitige Verwerthung nicht zweckmäßiger stattfinden kann. Anfangs ließ man den Theer ins Kohksfeuer laufen und zwar in einem sehr feinen Strahl, um ihn bei seinem hohen Kohlenstoffgehalt und der raschen Verdampfung möglichst vollständig zu verbrennen. Verstopfung der engen Zuflußröhren und unvollständige Verbrennung unter Entwickelung belästigenden Rauches waren aber häufige Uebelstände. Diese verschwanden, als man 1859 auf mehreren Anstalten der Continentalgasgesellschaft (zu Dessau, Gotha, Erfurt) den Theer direct auf eine weißglühende Chamottesteinplatte tropfen ließ, wobei sich derselbe zersetzt und sein Dampf mit den Kohksfeuergasen, welche sich unterhalb der Platte erzeugen, verbrennt. Auf der Dessauer Gasanstalt (Polyt. Centralbl. 1859, S. 1447) ersetzten

bis $1\frac{1}{4}$ Ctnr. Theer eine preußische Tonne Kohks ($1\frac{1}{2}$ Ctnr.) und man erzeugte mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Tonne (75 bis 150 Pfd.) Kohks und 4 bis $4\frac{1}{2}$ Ctnr. Theer 1600 bis 1800 Cubikfuß Gas in 24 Stunden. Dieses Verfahren ist demjenigen vorzuziehen, wo man den Theer mit brennbaren Abfällen, z. B. Kohkslösche, zu Brei mischt und davon zeitweilig auf die Kohks wirft (Liegel's Verfahren) oder denselben mit Sägespänen, Kohlenpulver 2c. versetzt und zu Ziegeln formt.

Die rationellste Theerfeuerung, wobei gar keine Kohks erforderlich sind, und welche nichts mehr zu wünschen übrig läßt, ist von dem Ingenieur der Bremer Gasfabrik Horn eingerichtet (Schilling, Gasbeleuchtung S. 180). Man läßt den Theer durch ein schmiedeeisernes Einflußrohr auf eine eiserne Platte (statt Rostes) fallen, von wo aus derselbe in den Heerd spritzt und sich hier in Brand setzt. Beim Anfeuern bringt man bloß etwas Holz auf der Sohle in Brand und läßt dann gleich Theer zulaufen. Bei der zweckmäßigen Luftzuführung findet die Verbrennung vollständig rauchlos Statt. Ein Bremer Sechserofen liefert in 24 Stunden 45- bis 50000 Cubikfuß Gas aus $\frac{4}{5}$ westphälischen und $\frac{1}{5}$ Bogheadkohlen mit 800 Pfd. Theer; 1 Ctnr. Theer erhitzt mindestens 2 Ctnr. Kohks. Fähndrich fand, daß von dickflüssigem Theer 1 Pfd. nur 1 Pfd., von dünnflüssigem dagegen bis $3\frac{1}{4}$ Pfd. Kohks ersetzte; man sollte deshalb den dickflüssigen Theer vom dünnflüssigen sondern und ersteren hauptsächlich zur Anfeuerung anwenden.

γ) Die abgehende Hitze aus anderen Oefen. Die Gichtgase der Eisenhohöfen hat man zu Wasseralfingen in Würtemberg (Polyt. Centralbl. 1865, S. 444; Oesterr. Zeitschr. für Berg- u. Hüttenwesen 1866, Nr. 35) seit langer Zeit zur Heizung der Gasretorten entweder für sich oder gemeinschaftlich mit Kohks verwendet. 1000 Cubikfuß Gichtgase geben ungefähr die gleiche Heizkraft wie $2\frac{3}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ Pfd. Steinkohlen und rechnet man bei $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Millim. Wassersäulenpressung auf je 1 Quadratzoll Gasöffnung 1,2 Quadratzoll Luftöffnung und 2 Quadratzoll Kaminquerschnitt.

Lacanau (Gén. industr. 1858, p. 302) verbindet die Leuchtgasfabrikation mit der Kalkbrennerei, indem er den gebrannten, noch weißglühenden Kalk mit den Retorten in Berührung bringt.

Pauwell und Dubochet (Dingler's Journ. 160, 394) gewinnen das Leuchtgas als Nebenproduct in gewöhnlichen Kohksöfen von 2 Meter Weite, 1 Meter Höhe und 7,20 Meter Länge, an beiden Seiten offen und mit aufziehbaren Thüren versehen. Das Chargiren geschieht durch eine runde Oeffnung im Gewölbe, die Heizung nur unter dem Boden, in Folge dessen sich keine hohe Temperatur erzeugt und das Leuchtgas an höheren Kohlenwasserstoffverbindungen ärmer ist, als gewöhnliches Leuchtgas und nur ein Gemisch mit letzterem angewendet werden kann. Dieser

Fig. 1202.

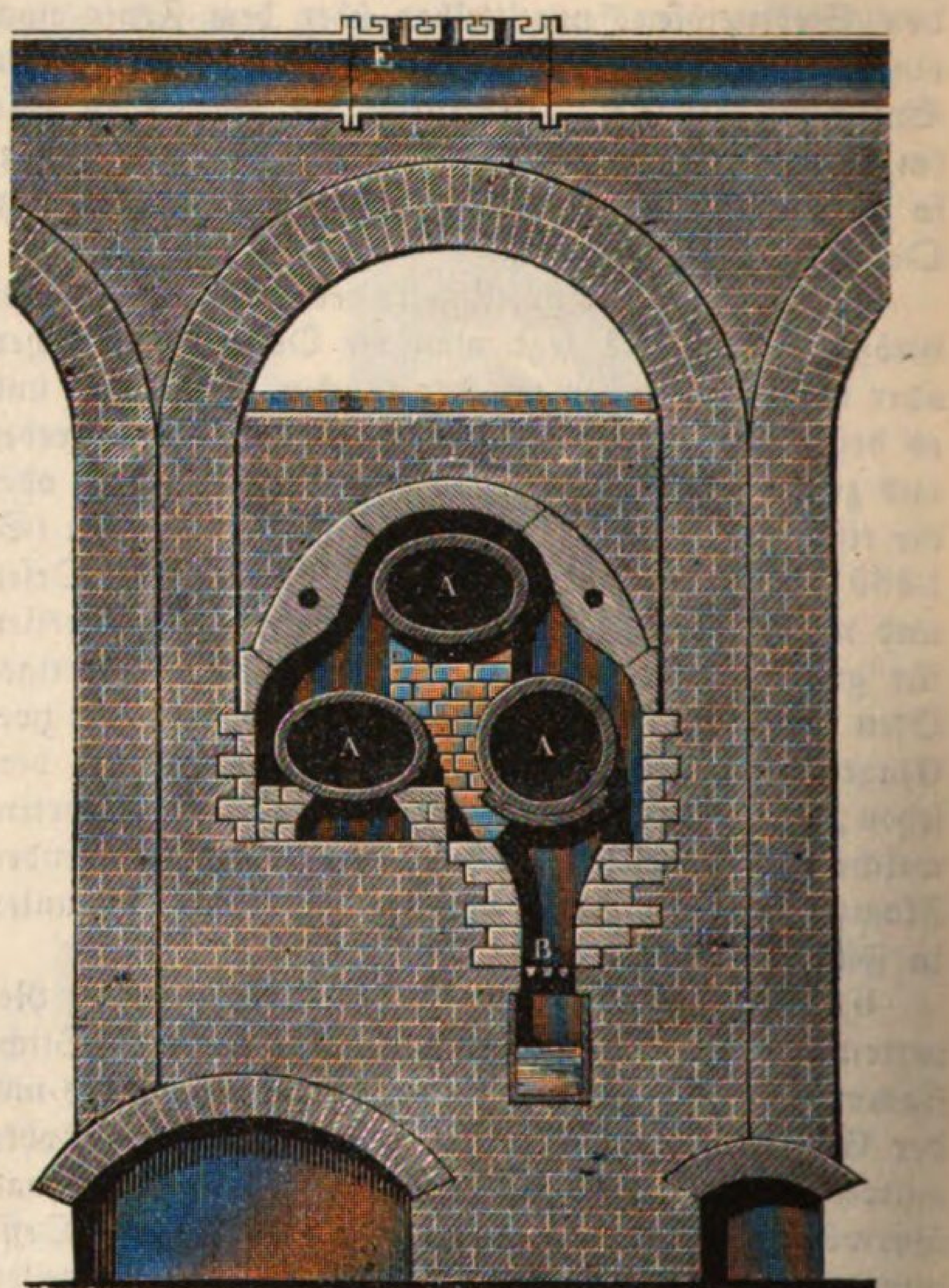
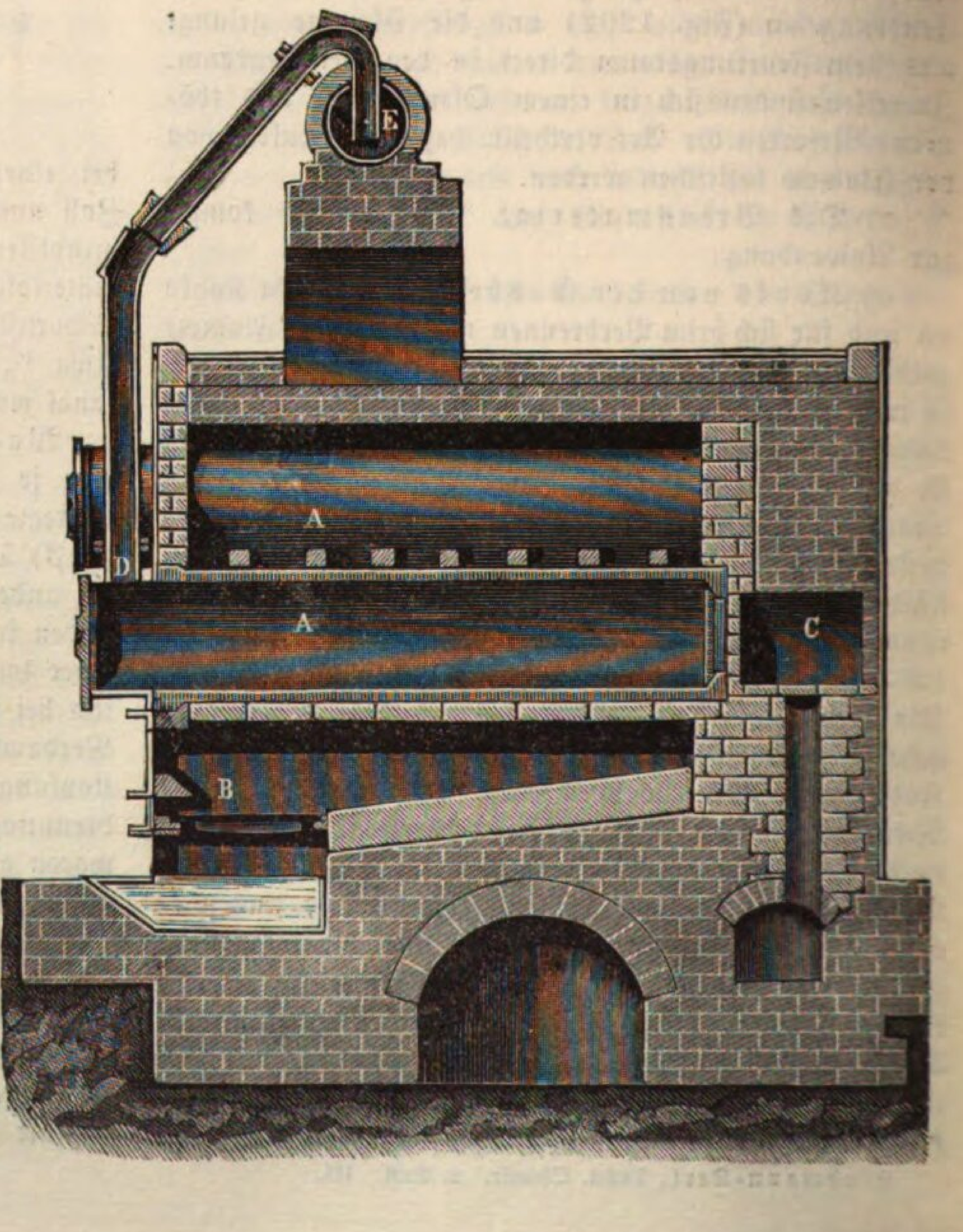


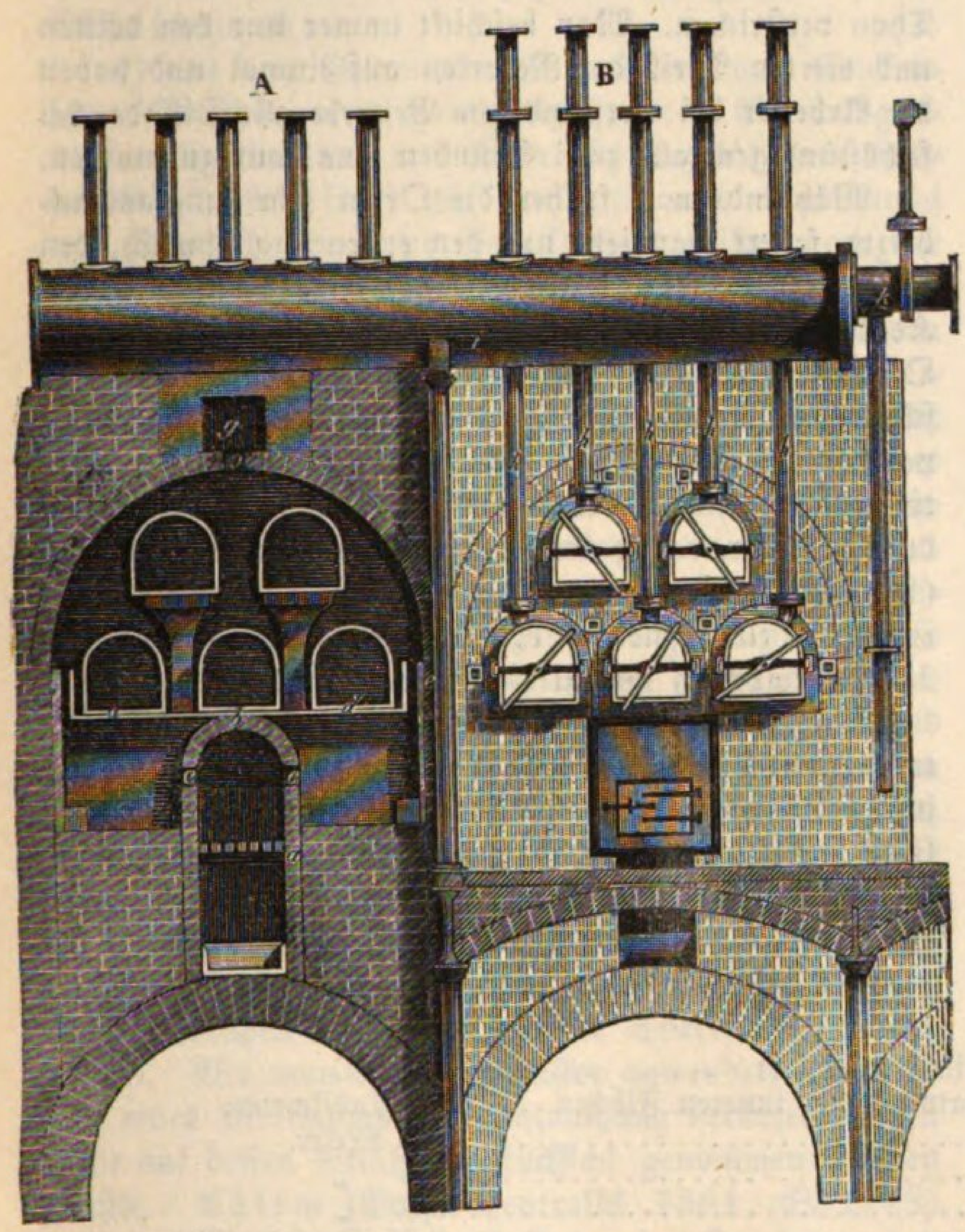
Fig. 1203.



Uebelstand, sowie das um 7 Proc. geringere Ausbringen an Gas und der 10 Proc. betragende Mehraufwand an Brennstoff gegen Retortenöfen werden reichlich aufgewogen durch das Mehrausbringen an guten, theuer zu verwerthenden Kohks.

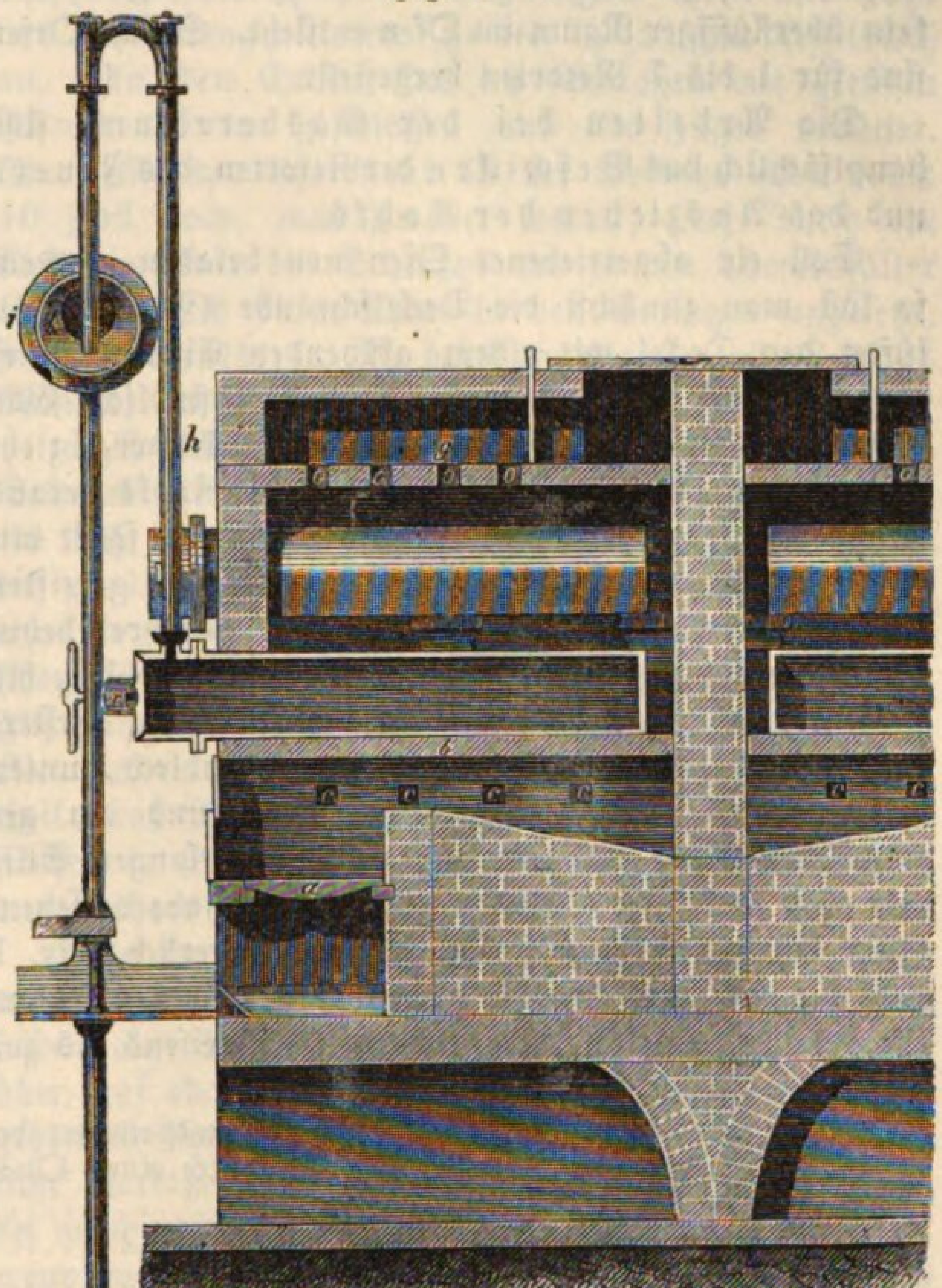
Als Beispiele für die Einrichtung von Retortenöfen mögen folgende dienen:

Fig. 1204.



Ofen mit drei Thonretorten *A* (Fig. 1202 u. 1203), welche von der Feuerung *B* aus, mit Wasserkasten im Aschenfall, erhitzt werden, worauf die Flamme unter der dritten Retorte hindurch in den Fuchs *C* und von da in die Esse gelangt. *D* Abführungsrohr für Gase und Dämpfe. *E* Vorlage.

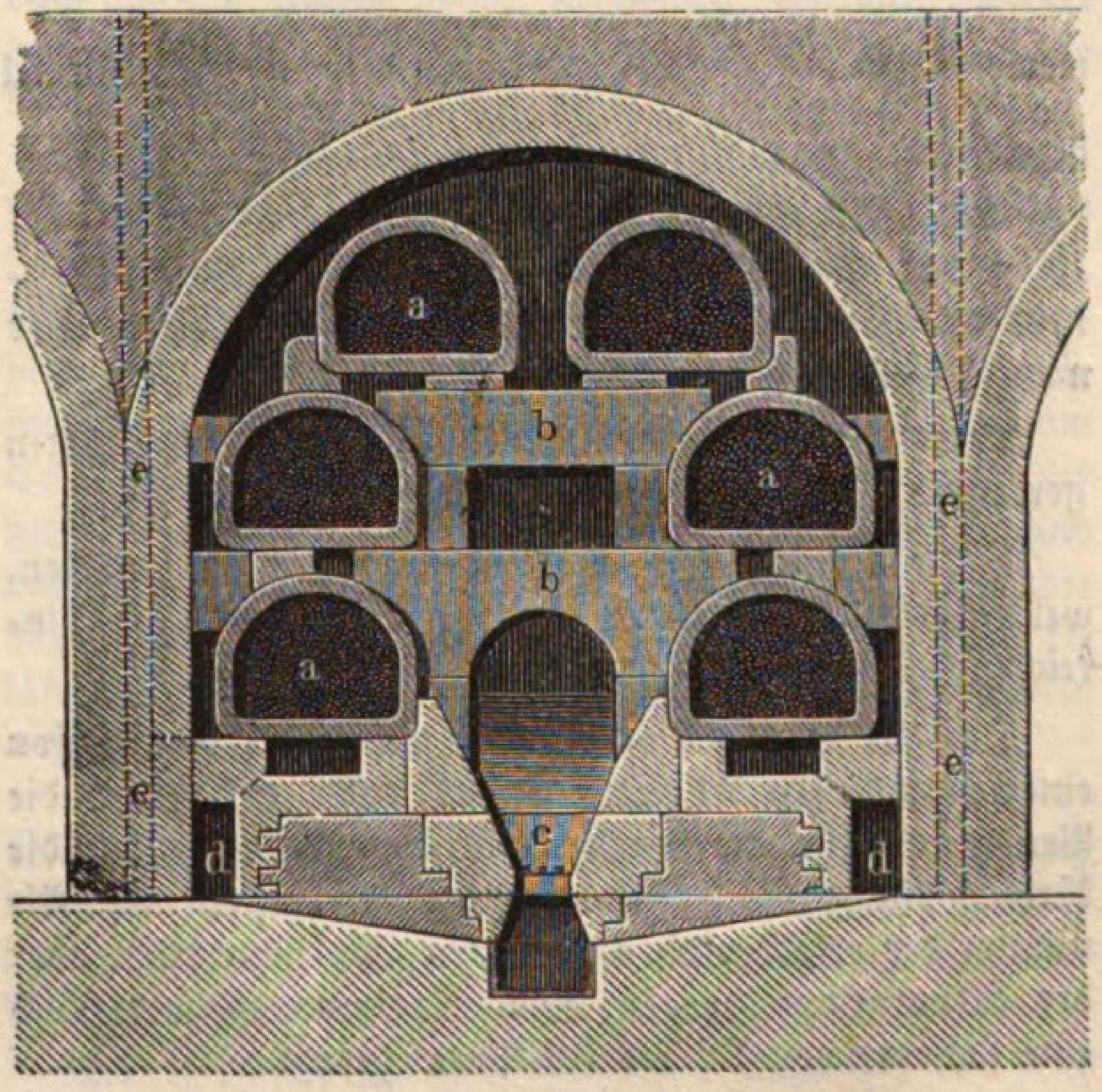
Fig. 1205.



Ofen mit fünf gußeisernen Retorten (Fig. 1204 u. 1205). *a* Rost, mit Wasserkasten im Aschenfall, darunter ein Gewölbe zur Aufbewahrung der Heizkohks. *b* Gewölbe über der Feuerung mit den etwa 3 Zoll weiten Feuerzügen *c*. *d* feuerfeste Unterlagen für die drei unteren Retorten, durch Tragpfeiler geschützt (hier in der Zeichnung weggelassen). Die oberen, ebenfalls auf Tragpfeilern ruhenden Retorten bedürfen der Unterlagen nicht. Die aus den Oeffnungen *c* heraustretende Flamme zieht sich zwischen den Tragbänken unter der unteren Retortenreihe hin, gelangt zwischen denselben aufwärts zu den oberen Retorten und entweicht durch Oeffnungen *o* in den zur Esse führenden Canal *g*. *h* Abzugsrohr. *i* Vorlage. Nach Clegg hat bei fünf ⌓-förmigen Retorten von 7 Fuß Länge und 14 Zoll zu 14 Zoll Querschnitt der Feuerungsraum sieben 2 Fuß lange Roststäbe, bei 336 engl. Quadratzoll Rostfläche.

Ein Münchener Sechserofen von der gebräuchlichsten Construction (Fig. 1206). Die Retorten *a* von 8 Fuß Länge, 1 Fuß 9 Zoll Weite und 1 Fuß 4 Zoll Höhe bei $2^3/_4$ Zoll Wandstärke ruhen auf mehreren hinter einander gestellten 5 Zoll breiten Trägern *b*. Die vom Rost *c* aufsteigende Flamme umspielt die

Fig. 1206.



Retorten und zieht nach unten durch die Oeffnungen *d* in die seitlichen Züge *e*.

Während bei den beschriebenen Oefen der Zwischenraum zwischen dem Ofengewölbe von den einzelnen Retortentheilen verschieden weit absteht und dadurch das Feuer ungleichmäßig wirkt, so schließt sich bei den Oefen nach Kornhardt'schem System das aus großen, eigens dazu construirten Formsteinen gebildete Gewölbe der Form der Retorten dermaßen an, daß der Abstand nahezu überall gleich ist ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll) und kein überflüssiger Raum im Ofen entsteht. Solche Oefen sind für 1 bis 7 Retorten hergestellt.

Die Arbeiten bei der Gasbereitung sind hauptsächlich das Beschicken der Retorten, das Feuern und das Ausziehen der Kohks.

Soll ein abgetriebener Ofen neu beladen werden, so löst man zunächst die Deckelschraube (Fig. 1200), lüftet den Deckel mit einem glühenden Eisen (Lunte) etwas, damit sich das in der Retorte befindliche Gas ohne Explosion entzündet, nimmt den Deckel weg, zieht mit einem Haken oder einer Schaufel die Kohks heraus in einen untergestellten Kasten von Eisenblech, fährt mit einem gekrümmten, an der Spitze mit einem gereiften Conus versehenen Eisen in die Abzugsröhre behuf deren Reinigung und führt die Beschickung ($1\frac{1}{2}$ bis 2 Ctnr.) in der Ladeschaufel in die Retorte. Erstere besteht aus einem Halbcylinder von Eisenblech, unten mit einer schmiedeeisernen Laufschiene und am geschlossenen Ende mit einem etwa 3 Fuß langen Stiel mit eben so langer Querstange als Handhabe versehen. Zum Chargiren sind drei Arbeiter erforderlich; Nr. 1 hebt die Schaufel auf, die beiden anderen heben sie am Vorderende mittelst eines gebogenen Trageisens bis zur Retortenmündung, Nr. 1 schiebt hinein, dreht um, zieht aus und die beiden anderen fangen das Vorderende wieder auf. Bei großen Ladungen und starkem Graphitabsatz in der Retorte müssen wohl alle drei Arbeiter mit umdrehen. Ein vierter Arbeiter ebnet die Kohlen mit einer Krücke, während Nr. 1 den Verschluß durch den mit Lehm überzogenen Deckel bewirkt. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten muß diese Arbeit rasch und tempomäßig geschehen. An der helleren Farbe zu erkennende Risse in den geleerten Retorten werden mit Thon verstrichen. Man beschickt immer nur den dritten und vierten Theil der Retorten auf einmal und haben die Arbeiter bei vierstündigem Betriebe alle Stunde, bei sechsstündigem alle zwei Stunden eine Tour zu machen.

Während man früher die Oefen sehr langsam anheizte, feuert man jetzt nur den ersten Tag schwach, den zweiten schon stärker, indem man eine Ladung heißer Kohks in die Retorten bringt, am vierten Tage ist der Ofen schon zum Gebrauch fertig, nur giebt man anfangs schwächere Ladungen. Von der anzuwendenden Temperatur (S. 1453) und Zeitdauer (S. 1455) zum Abtrieb einer Charge war bereits die Rede, sowie auch von dem Verfahren zur Entfernung des Retortengraphits (S. 1482). Kellner (Dingler's Journ. 153, 463) empfiehlt zur Bindung des Schwefels etwas Kalk (an 16 Volumproc.) mit in die Retorte zu thun.

Die Production an Gas stellt sich bei einer Retorte von mittlerer Größe je nach der Kohlenqualität in 24 Stunden auf 4500 bis 6000 und darüber englische Cubikfuß und erhöht sich, wenn man mit Exhaustor arbeitet. Die großen durchgehenden englischen Retorten geben aus 1 Tonne Kohlen in 24 Stunden an 9000 bis 10000 Cubikfuß Gas. Nach Redtenbacher beträgt:

Ladung der Retorten für jeden Quadratmeter der inneren Fläche	23 Kil.
Gasproduction in 24 Stunden durch einen Quadratmeter der inneren Flächen	30 Cubikmeter.
Länge der Retorten	2,5 Meter.
Weite „ „	0,4 „
Höhe „ „	0,3 „
Innere Fläche der Retorten	3,25 Quadratmeter.

Summe der inneren Fläche aller Retorten des Gaswerks $F = \frac{B\gamma T}{30}$ Quadratmeter, in welcher Formel bezeichnet:

B die Anzahl der Brenner;

γ den Gasverbrauch in Cubikmetern eines Brenners pro Stunde, gewöhnlich = 0,1 Cubikmeter oder nahe 4 Cubikfuß engl.;

T die Beleuchtungszeit am kürzesten Tage (in Städten gewöhnlich 12 Stunden);

F die Summe der inneren Flächen aller Retorten, welche erforderlich sind, um für B Brenner die hinreichende Gasmenge zu liefern.

Dividirt man mit der Zahl, welche die Production einer Retorte in 24 Stunden darstellt, einmal in die Production für die längste und einmal in die für die kürzeste Nacht, so erhält man das Maximum und Minimum der erforderlichen Retorten, wo man dann aber der Reparaturen wegen dem Maximum immer noch eine Reserve von 20 bis 30 Proc. zufügt.

Vom Brennmaterialverbrauch bei der Feuerung war bereits (S. 1490) die Rede.

Je nach der Feuerbeständigkeit des Ofenbaumaterials hält ein Ofen einige Monate bis ein Jahr und muß dann erneuert werden. Setzt man einen Ofen außer Gebrauch, so schließt man die Zugregister desselben und läßt ihn bei vor den Retorten bleibenden Deckeln langsam abkühlen.

B. Condensation der im Leuchtgase enthaltenen Dämpfe durch Abkühlung und theilweise Reinigung auf mechanischem Wege. Die im Leuchtgase enthaltenen Dämpfe (Theer, Ammoniak ꝛc.) müssen sofort nach der Erzeugung bis zu einem gewissen Grade condensirt werden, weil sie sich sonst später in den Leitungen flüssig absetzen und dabei störend wirken. Eine vollständige Abscheidung derselben würde die Leuchtkraft des Gases schwächen (S. 1458). Die angewendeten Condensationsvorrichtungen sind:

1) Vorlagen (Hydrauliks, Trommeln) *E* in Fig. 1203 und *i* in Fig. 1205, welche neben der theil-

weisen Verdichtung der Dämpfe noch den Hauptzweck haben, für die von den Retorten herkommenden Abzugsröhren D und h resp. in Fig. 1203 und 1205 einen hydraulischen Verschluß zu bilden, damit beim Oeffnen des Retortendeckels die Gase nicht in die Retorte zurückgehen. Man erreicht dieses dadurch, daß die Abzugsröhren mehr oder weniger tief in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen. Hierbei kommen hauptsächlich folgende Punkte in Rücksicht:

a) Die Eintauchhöhe der Abzugsröhren. Diese hängt ab:

α) von dem Gesammtdruck, welcher durch Condensator, Waschapparat, Reinigungsapparat, Stationsgasmesser, Gasbehälter und Röhrenleitung bis zum Gasbehälter herbeigeführt wird und je nach Einrichtung und Dimensionen dieser Fabrikbestandtheile, nach der Jahreszeit 2c. variirt. Ohne Noth vergrößert man die Eintauchhöhe nicht mehr, als erforderlich ist, damit beim Oeffnen der Retorte die in den Abzugsröhren aufsteigende Sperrflüssigkeit dem Drucke das Gleichgewicht hält, weil sonst während der Destillation eine größere Spannung der Gase in den Retorten entsteht, welche die Entwicklung des Gases schwächt und seine Leuchtkraft vermindert unter Abscheidung von mehr Retortengraphit. Tauchen die Abzugsröhren zu wenig ein, so kann beim Oeffnen der Retorten die Flüssigkeit unter die Oeffnung der Röhren herabsinken und Theer und Gas in die Retorten getrieben werden. Während man früher Druckhöhen bis 10 Zoll hatte, so ist man jetzt, namentlich bei Thonretorten, bis zu 1 Zoll und weniger herabgegangen, welche Höhe wohl im Sommer genügt, im Winter bei vollem Betriebe häufig aber etwas (z. B. auf $1^3/_4$ Zoll) zu erhöhen ist, was sich auch bei den unvermeidlichen Schwankungen der Sperrflüssigkeit empfiehlt. Wo man einen Exhaustor anwendet, würde es nur eines Minimums der Eintauchung bedürfen, wenn nicht auf dessen Stillstand Rücksicht genommen werden müßte. Thiem (Polyt. Centralbl. 1861, S. 1348) hat eine Vorrichtung zum Aufheben des Druckes in den Vorlagen angegeben, welcher während des Destillirens durch den hydraulischen Verschluß der Eintauchröhre entsteht.

β) von dem Verhältniß des Querschnitts der Sperrflüssigkeit zu dem der Eintauchröhren. Große Vorlagen gestatten eine geringere Eintauchung, weil beim Aufsteigen des Theers in den Röhren das Niveau weniger sinkt und minder leicht eine Entblößung der Steigrohrmündungen zu fürchten ist. Es empfiehlt sich, den Querschnitt des Flüssigkeitsspiegels 25 bis 30 Mal größer als den der Steigröhren zu nehmen; letztere erhalten mindestens 4 Zoll Weite. Man füllt die Vorlage anfangs zu $1/_3$ bis $1/_2$ mit Wasser. Dieselbe muß bei geringer Eintauchung genau horizontal liegen und ihre Lage durch Stellschrauben zu reguliren sein.

b) Die Höhe der Steigröhre über der Vorlage. Ist dieselbe zu gering, so kann Theer beim Oeffnen der Retorten in diese zurückfließen. In dieser Beziehung gewährt das 3 bis 4 Fuß hohe Rohr in Fig. 1205 mehr Sicherheit, als das kürzere in Fig. 1203. Das Sattel- oder Verbindungsrohr zwischen Steigrohr und Gasabzugsrohr h (Fig. 1205) muß so angeordnet sein, daß sich bei Verstopfungen beide leicht reinigen lassen.

c) Die Gestalt der Vorlagen. Vor 12 bis 18 Zoll weiten gußeisernen Röhren mit $5/_8$ bis $6/_8$ Zoll Wandstärke (Fig. 1203, 1205) hat eine ◡-förmige Vorlage Vorzüge; man kann durch Abschrauben des Deckels zum Innern gelangen und bei erforderlicher Rohrstellung entsprechende Platten aufschrauben 2c. Solche Vorlagen fertigt man häufig, namentlich in englischen Gaswerken, in 12 bis 24 Zoll Weite und Höhe aus zusammengenietetem $1/_2$- bis $3/_4$-zölligem Kesselblech an. An den Enden sind die Vorlagen mit geraden Flanschenplatten geschlossen und alle Fugen verkittet. Man hält den Theerstand in der Vorlage etwa 9 bis 10 Zoll hoch, was darüber kommt, fließt durch ein Rohr in einer der Schlußplatten in den Theerbehälter ab. Hat sich dicker Theer in den Vorlagen angesetzt, so muß derselbe (z. B. bei Cannelkohlen alle 3 bis 4 Monate) ausgeräumt werden.

d) Die Einrichtung und Lage der Retorten. Seltener giebt man jedem Ofen eine eigene Vorlage, als daß man eine einzige über eine ganze Ofenreihe bis zu 100 Fuß und mehr Länge laufen läßt, indem man sie dann aus 6 Fuß langen Stücken mit Flanschen, welche die Steigröhren aufnehmen, und aus 4 Fuß langen Zwischenstücken zusammenschraubt und mit Kitt dichtet. Eine einzige Vorlage gewährt den Vortheil, daß für die Eintauchung die Summe der Theerflächen in sämmtlichen Vorlagen und in den Verbindungsröhren zur Nutzung kommt.

Man legt die Vorlagen gewöhnlich auf die Oefen nicht weit von der Vorwand entfernt, zuweilen vor dieselben auf Träger, seltener an die Rückseite derselben über, auf oder unter den Fußboden. Oefen mit durchgehenden Retorten erhalten entweder eine gemeinschaftliche Vorlage oder zwei getrennte über jeder Ofenstirn, bei welch ersterer Einrichtung der ganze Ofen kalt liegt, wenn man behuf Reparatur oder Reinigung die Vorlage öffnen muß. Bei letzterer Einrichtung, welche den Gasabzug erleichtern soll, kann es aber vorkommen, daß sich die Eintauchhöhe in beiden Vorlagen ändert und das Gas sich mehr dahin begiebt, wo der mindeste Druck stattfindet.

e) Die Ableitung der Producte. Gewöhnlich leitet man die condensirten Flüssigkeiten und das Leuchtgas am Ende der Vorlage durch ein Rohr ab, dessen inwendige Unterkante sich genau in der Niveauhöhe der Sperrflüssigkeit befindet. Bei einer doppelten Ofenreihe verbindet man die beiden Vorlagen am Ende durch ein Ableitungsrohr. Weniger empfiehlt es sich, die Flüssigkeiten in oben angeführter Weise und das Gas etwas höher durch eine besondere weitere Röhre abzuleiten, weil man der Ansicht ist, daß das Gas bei längerer Berührung mit dem Theer mehr Naphtalin absetzt.

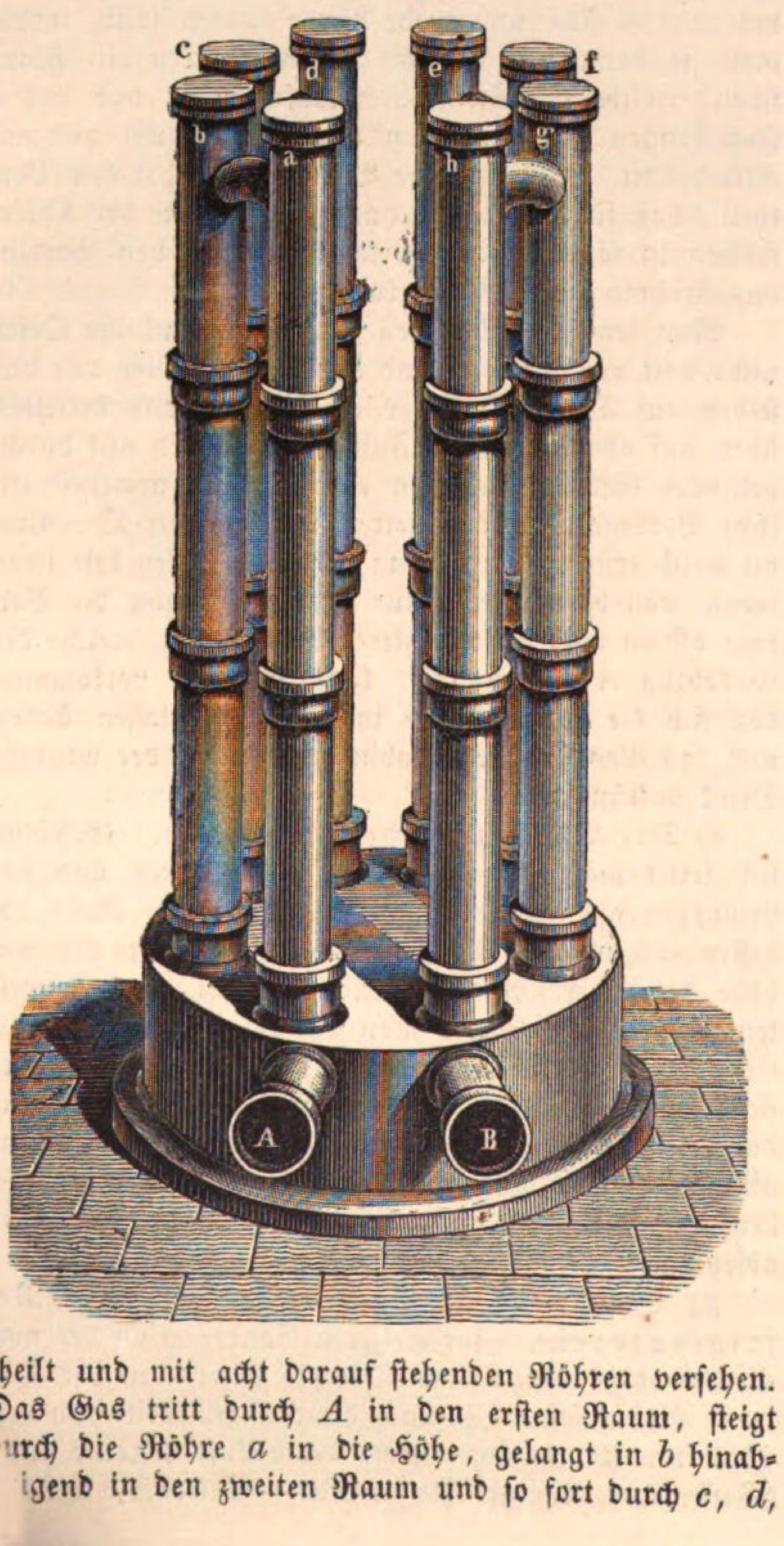
2) Luft- und Wassercondensatoren (Refrigeratoren). Zur weiteren Condensation der noch im Leuchtgas enthaltenen Dämpfe leitet man das Gas durch Röhrensysteme je nach der Räumlichkeit von verschiedener Anordnung, welche durch Luft, seltener durch Wasser äußerlich gekühlt werden. Seltener, wo das

Reinigungshaus ziemlich weit vom Retortenhause entfernt liegt, bedarf es gar keines besonderen Condensators, indem die Verdichtung der Dämpfe in der langen horizontalen Röhre stattfindet (Magdeburger Gasanstalt). Der Grad der Abkühlung beträgt nicht unter 12 bis 10⁰ C., weil das Gas sonst an Leuchtkraft verliert (S. 1458). Im Sommer kommt dasselbe wärmer aus dem Condensator, als im Winter. Colladon (Dingler's Journ. 176, 354) entfernt die Theer- und Wassertheilchen durch Centrifugalkraft.

a) Die Luftcondensatoren sind gewöhnlich so angeordnet, daß man stehende Röhren, in Reihen neben einander stehend, verbindet (S. 265). Ein solcher Apparat erfordert wenig Raum, läßt sich im Freien an der Mauer eines Gebäudes aufstellen und man kann denselben nöthigenfalls von oben mit Tropfwasser kühlen.

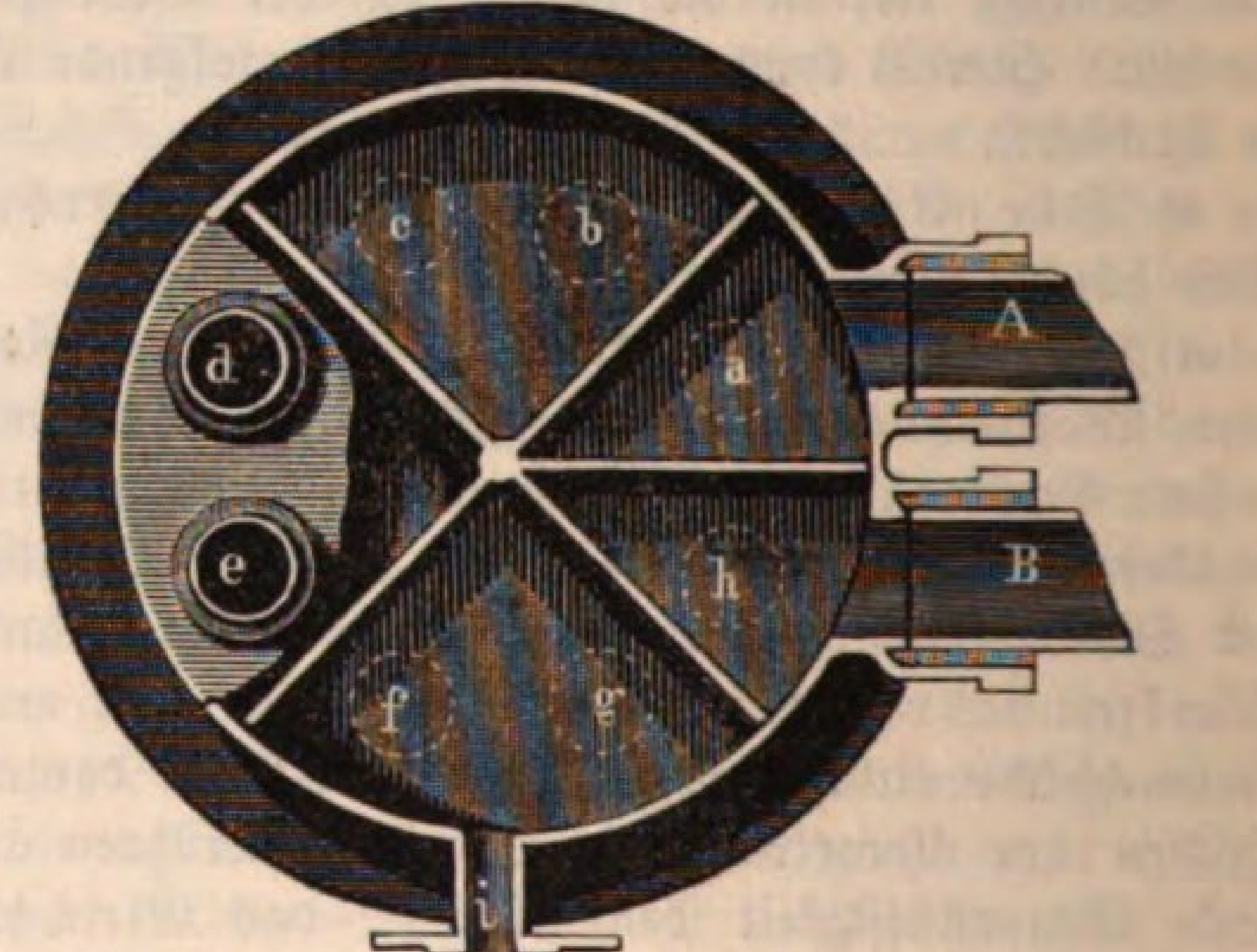
Eine andere Anordnung zeigt Fig. 1207 und 1208 in Gestalt eines flachen cylindrischen eisernen Gefäßes, im Innern durch fünf Zwischenwände, die nicht völlig bis auf den Boden reichen, in sechs Abtheilungen ge-

Fig. 1207.



theilt und mit acht darauf stehenden Röhren versehen. Das Gas tritt durch A in den ersten Raum, steigt durch die Röhre a in die Höhe, gelangt in b hinabsteigend in den zweiten Raum und so fort durch c, d, e, f, g und h zuletzt in den letzten Raum und entweicht durch B in die folgenden Apparate. Wie bemerkt, reichen die Scheidewände nicht bis auf den Boden, werden aber anfangs durch Füllung des Gefäßes

Fig. 1208.



bis zur Hälfte mit Wasser unter sich isolirt. Für gewöhnlich nimmt das Gas seinen Weg durch die Röhren, sollte sich aber eine derselben verstopfen, so kann es sich doch Raum bahnen, indem dasselbe Wasser verdrängt und unter den Scheidewänden hindurch in den nächsten Apparat gelangt. Die condensirten Flüssigkeiten werden durch das Rohr i entfernt, welches einen in der Zeichnung nicht sichtbaren, bis zum Niveau der Flüssigkeiten aufwärts gebogenen und dann wieder abwärts gehenden Ansatz hat, der Wasser und Theer in den Sammelbehälter führt.

Zur Beförderung der Abkühlung und zur Verringerung der Kühlfläche wenden Kirkham und Wright doppelte Röhren in einander an und lassen das Gas in dem cylindrischen Ring zwischen beiden Röhren von oben nach unten, die Luft aber in der inneren mit einem Schornstein verbundenen Röhre aufwärts steigen. Derartige Apparate sind in England und auch in Deutschland mit Vortheil angewendet. In Altona hat das innere Rohr 10 Zoll, das äußere 16 Zoll Durchmesser bei 9 Fuß Länge; in Liverpool sind zwei Systeme von acht Röhren von 20 Fuß Länge und je 4 und 2 Fuß Weite für eine tägliche Erzeugung von 2,000,000 Cubikfuß Gas vorhanden.

Blochmann und Kornhardt bringen in dem Kühlrohr eine Reihe von geneigten Querplatten (Schaufeln) an, welche das Gas zwingen, an den kühleren Wänden aufzusteigen. In Stettin wendet man für eine tägliche Production von 200000 preuß. Cubikfuß Gas Cylinder von 20 Fuß Höhe und 3 Fuß 6 Zoll Weite an.

Nicht selten scheidet sich in den Röhren festes Naphtalin so massig aus, daß dieselben verstopft werden. Zur Beseitigung desselben muß entweder und am wirksamsten eine öftere Reinigung derselben mit einer die Röhren gut ausfüllenden Bürste stattfinden oder man läßt von Zeit zu Zeit Alkohol oder Wasser von 70⁰ oder Wasserdampf, in welchem sich nach Anderson (Dingler's Journ. 165, 239) sehr zweckmäßig Benzindampf befindet (was aber theuer ist), in die Röhren

einströmen oder die Condensationsröhren in den Theer eintauchen, so daß das Gas diesen wiederholt durchstreichen muß, wobei das Naphtalin vom Theer mehr zurückgehalten wird. Diese Einrichtung ist aber nicht empfehlungswerth, weil dadurch der Gasdruck erhöht wird und die Vertheilung des Gases im Theer doch nur eine unvollkommene ist. Während einige Steinkohlen fast gar kein Naphtalin absetzen, z. B. die meisten Zwickauer, so erfolgt solches reichlicher aus englischen Kohlen. Außerdem ist darauf von Einfluß der Hitzgrad der Oefen, die Abkühlung des Gases, die Weite der Röhren 2c. Eine Naphtalinablagerung giebt sich durch Zunahme des Gasdruckes zu erkennen.

Im Allgemeinen richten sich Anzahl und Dimensionen der Condensationsröhren nach der zu behandelnden Gasmenge. Man rechnet nach Schilling 100 Quadratfuß Kühlfläche für je 1000 Cubikfuß Gas pro Stunde oder noch besser 5 Quadratfuß für je 1000 Cubikfuß pro 24 Stunden. Die öfters noch angenommene Kühlfläche von 50 Quadratfuß für je 1000 Cubikfuß Gas pro Stunde dürfte in den seltensten Fällen genügen.

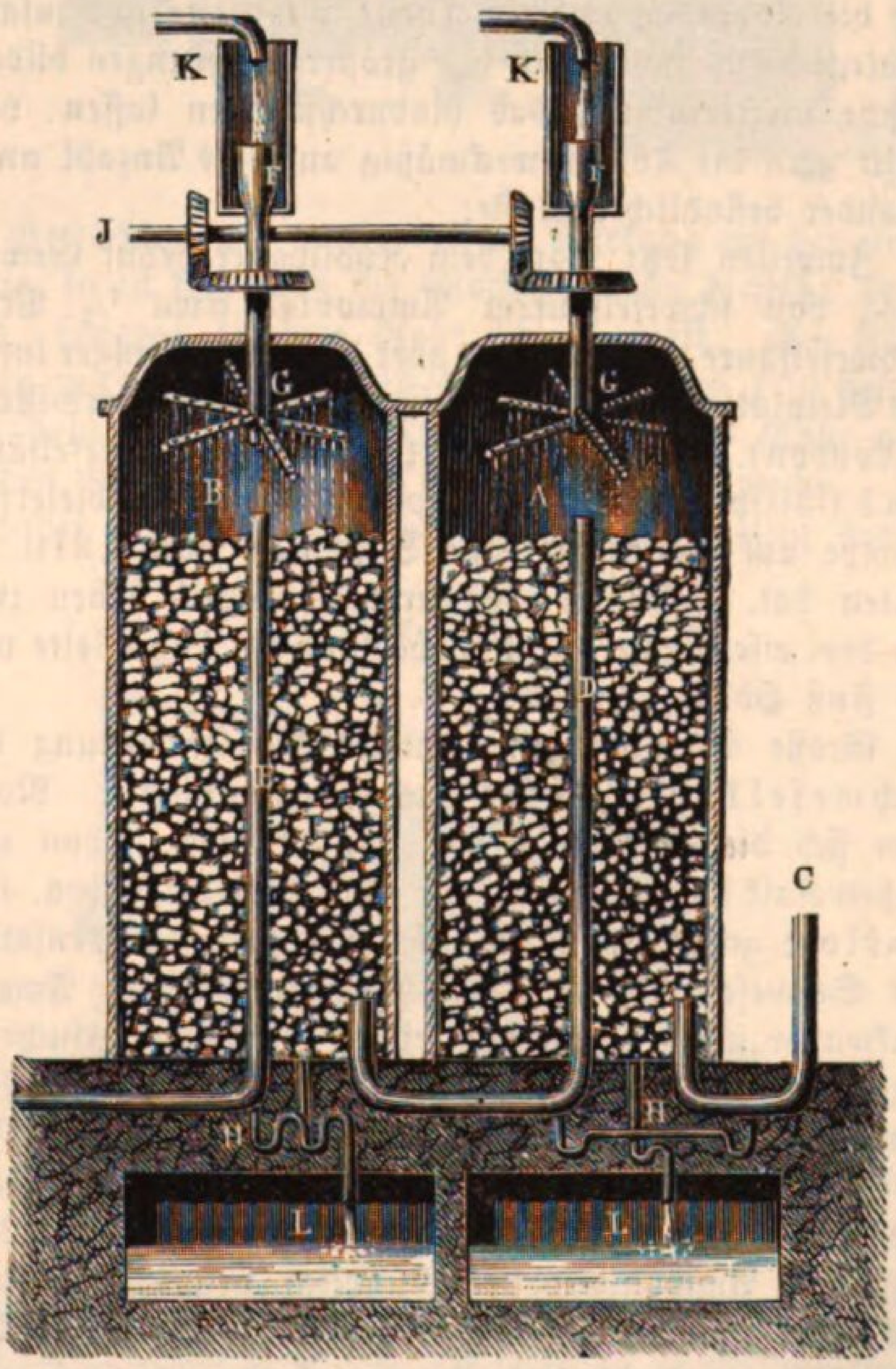
Wright's Condensator mit acht 3 und 2 Fuß weiten und 18 Fuß langen concentrischen Röhren (S. 1500) erzeugte in einer Stunde 11240 Cubikfuß Gas bei einer Temperatur der Luft von 11,5, des eintretenden Gases von 39,7, des Gases beim Austritt von 11,7 und bei einem Betrage der Abkühlung von 28° C.

b) Wassercondensatoren in Gestalt eines in einem Wasserkasten liegenden Systems von horizontalen Röhren erfordern fließendes Wasser und lassen eine kleinere Kühlfläche zu, als Luftcondensatoren, verstopfen sich aber leichter als stehende und kommen selten in Anwendung (Breslau).

3) Waschapparate ohne Kohks und mit Kohks (Scrubber). Um dem Leuchtgase die letzten Antheile Theer und einen Theil des darin noch vorhandenen Ammoniaks, auch wohl Schwefelwasserstoffs zu entziehen, wird dasselbe seltener mit Wasserdampf zusammengebracht und dieser dann condensirt, als mit kaltem Wasser in möglichst innige Berührung versetzt, wozu verschiedene mechanische Vorrichtungen in Anwendung sind. Gurney läßt einen Wasserstrahl unter starkem Druck (mindestens 15 Pfd. pro Quadratzoll) auf eine kleine einzöllige Eisenplatte strömen, das Wasser dadurch nach allen Seiten zerstäuben und sich mit dem durchströmenden Gas mischen. Eine der einfachsten Formen besteht in einem langen, flachen, fast ganz mit Wasser gefüllten verschlossenen Kasten, in dessen unterem Theile ein siebförmig durchlöchertes Blech angebracht ist. Das Gas tritt durch eine Röhre unter diesem Bleche ein, wird durch die darin befindlichen feinen Oeffnungen sehr vertheilt und passirt in kleinen Bläschen das Wasser, welches das Ammoniak und den Schwefelwasserstoff zurückhält. Dieses Verfahren hat zwei Uebelstände. Die Schicht des Wassers, durch welches das Gas passiren muß, übt einen bedeutenden Druck auf den ganzen Apparat aus, der so viel als irgend möglich vermieden werden muß, weil er leicht Undichtheiten veranlaßt und außerdem eine weitere Zersetzung des Gases in den Retorten unter Abscheidung von Kohlenstoff und somit Abnahme der Leuchtkraft bewirkt. Der zweite Nachtheil beruht darin, daß das Gas bei dem Durchstreichen durch das Wasser, trotzdem daß es in verhältnißmäßig kleine Bläschen vertheilt wird, mit zu wenig Wasser in Berührung kommt, wodurch daher ein Theil der absorbirbaren Gase mit den übrigen zusammen entweicht, ohne aufgenommen zu werden. Jede Gasblase kann man als eine Kugel betrachten, deren Oberfläche nur vom Wasser berührt wird, während das Wasser das Innere derselben nicht erreichen kann; die Theile der fremden Gase, welche an der Oberfläche sich befinden, werden daher absorbirt, während der ganze Rest unverändert hindurch geht.

Ungleich vollkommener wirkt der in Fig. 1209 dargestellte Kohksreiniger (Scrubber). Er besteht

Fig. 1209.



aus zwei Thürmen AB, die aus eisernen Platten zusammengefügt und fast ganz mit Kohks, Ziegelstücken, thönernen Scherben 2c. gefüllt sind. Das Gas tritt aus den Condensationsapparaten durch die Röhre C in den ersten Thurm A, geht durch die Kohksschicht hindurch, gelangt durch die Röhre D in den zweiten Thurm und entweicht endlich durch E. Im oberen Theile der Thürme sind zwei Trichter FF angebracht, die durch Stopfbüchsen hindurchgehen und unten in je sechs durchlöcherten Röhren endigen. Die Trichter tragen Zahnräder, welche durch ein mit der Dampfmaschine in Verbindung stehendes Trieb J in langsam rotirende Bewegung versetzt werden, während durch die Röhre K Wasser in den Trichter tritt. Es fließt daher ein ununterbrochener Strom Wasser über den Inhalt der

Thürme, wird dort fast ins Unendliche vertheilt, so daß das Gas, welches dem Wasser entgegenkommt, stets mit neuen Mengen desselben zusammentrifft. Das Wasser, welches unten anlangt, sowie dasjenige, welches in den verschiedenen Röhren abgesondert wird, fließt durch die Röhren HH, die so gebogen sind, daß ein Entweichen von Gas unmöglich ist, in die Reservoirs LL. Das in dem Reservoir unter dem Thurme B gesammelte Wasser kann mit Vortheil wieder benutzt werden, um das Gas im Thurme A zu waschen, da es bei weitem nicht von den fremden Gasen gesättigt wird. Man bringt zu dem Zwecke eine kleine Pumpe an, welche das Wasser wieder in den Trichter des ersten Thurmes schafft.

Die Scrubber werden von Zeit zu Zeit durch Einleiten eines Dampfstromes von oben vom Theer gereinigt, indem derselbe nach unten getrieben wird. Damit sich die Kohks im unteren Theile nicht zu dicht zusammenlegen und nach oben hin größere Höhlungen bilden, welche ungereinigtes Gas hindurchströmen lassen, vertheilt man die Kohks zweckmäßig auf eine Anzahl unter einander befindlicher Roste.

Zuweilen setzt man dem Kühlwasser behuf Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak etwa $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure zu, wo dann aber die Kohksreiniger innen mit Bleiplatten ausgefüttert sein müssen (Horseferry-Road in London). Man verwendet verdünnte Schwefelsäure von 1,030 spec. Gew. und pumpt sie mittelst einer bleiernen Pumpe auf, wenn sie eine Dichtigkeit von 1,210 erhalten hat. Größere Gaswerke Englands haben zwei bis drei eisenblecherne Scrubber von 20 Fuß Weite und 30 Fuß Höhe.

Große Schwierigkeiten macht die Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Leuchtgase. Nachdem sich die Vorschläge von Bowditsch, Thon und heißen Kalk dazu anzuwenden, nicht bewährt haben, setzt Barlow große Hoffnung auf die mögliche Condensation des Schwefelkohlenstoffs durch große Mengen Ammoniakwasser und es sind zur Zeit in England Versuche in sogenannten Douche-Scrubbern in Gang. In Birmingham werden drei solcher Apparate von 25 Fuß Höhe, 8 Fuß Länge und 4 Fuß Breite bei einer Gasproduction von 66000 Cubikfuß pro Stunde mit 291 Cubikfuß Ammoniakwasser stündlich gespeist. Indem das heiße Gas in den Apparat tritt, wird es plötzlich abgekühlt, wodurch das Ammoniak den im Gase enthaltenen Schwefel aufnehmen soll.

Wo es auf Raumersparniß ankommt, wendet man wohl einen combinirten Reinigungsapparat an, in welchem der Wascher mit dem Scrubber (Apparate von Laming, von Schiele in Frankfurt ꝛc.) oder Condensator, Scrubber und Waschapparat mit einander verbunden sind. Apparat von Thurston in Hamburg, welcher von 4 Fuß im Quadrat für eine Production von 50000 Cubikfuß Gas in 24 Stunden ausreicht (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1621).

Man wendet auch wohl Kohksscrubber ohne alle Flüssigkeit an (Münchener Gasanstalt), wenn es weniger auf die Entfernung des Ammoniaks ankommt. Beim […]ömen durch die rauhen Kohks giebt das Leucht[…] feste Bestandtheile ab. Es soll die Erfahrung gemacht sein, daß durch ein zu starkes Waschen des Gases mit Wasser wegen Condensation eines zu großen Theils der Kohlenwasserstoffdämpfe dessen Leuchtkraft vermindert wird, weshalb man die Kohks entweder trocken läßt oder eben nur feucht erhält.

Colladon (Dingler's Journ. 176, 354) hat einen oscillirenden Waschapparat empfohlen.

4) Exhaustoren (Extractoren, Aspiratoren). Alle Apparate, durch welche das Gas seinen Weg zu bahnen hat, vermehren den Druck, dieser wirkt auf den ganzen Apparat, namentlich auf die Retorte zurück und die dadurch bewirkte Spannung führt bei Thonretorten zu Gasverlusten durch die Poren und zur Verminderung der Leuchtkraft der Gase wegen reichlicher Ausscheidung von Retortengraphit (S. 1482). Namentlich letzterer Uebelstand veranlaßte Grafton, den Erfinder der Thonretorten, zur Aufhebung dieses Druckes einen Saugapparat in Gestalt eines umgekehrten Schöpfrades anzuwenden, worauf die verschiedensten Saugconstructionen unter dem Namen Exhaustoren (Aspiratoren) zur Anwendung kamen. Man legt dieselben zweckmäßig hinter den Condensatoren an, wo sie dann nach der Vorlage hin als Saug-, und nach dem Gasometer zu als Druckpumpen wirken. Unzweckmäßig würde die Lage des Exhaustors hinter den Kalkreinigern sein, da diese den stärksten Widerstand leisten, welcher nicht saugend, sondern drückend zu überwinden ist, weil sonst durch die vorhandenen Wasserverschlüsse atmosphärische Luft eingesogen würde.

Below hat die Frage, ob Exhaustoren auch in kleineren Anstalten mit Vortheil anzuwenden sind, im Allgemeinen verneint (Deutsche Gewerbeztg. 1859, S. 201). Kornhardt (Journ. f. Gasbeleuchtung III, 96) kommt nach seinen mit Gasanstalten bis zu 2 Millionen Cubikfuß Jahresproduction herunter gemachten Erfahrungen zum entgegengesetzten Resultat. Nach demselben ist bei Anwendung eines Exhaustors die Gasausbeute bei englischen Kohlen um 10 Proc. (zuweilen bis 20 Proc.) höher, das Gas besser und billiger, der Gewinn an Theer größer und die Heizung bei der größeren Production aus einer Retorte billiger; die Arbeitslöhne ermäßigen sich hierdurch und die Retorten halten wegen minderen Graphitabsatzes länger.

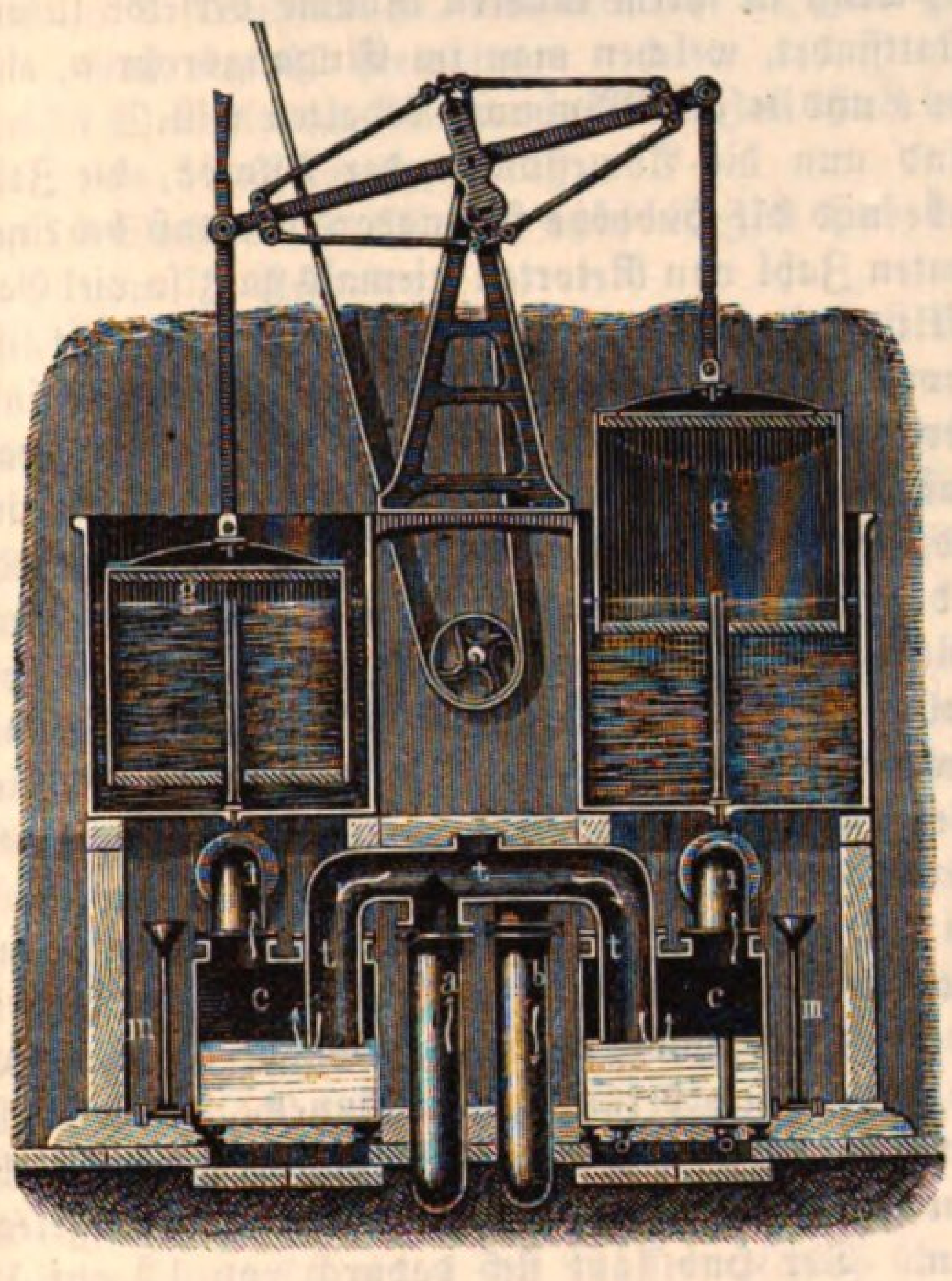
Ihrer Construction nach lassen sich die Exhaustoren eintheilen in:

a) Glockenexhaustoren, auf das Princip der Baader'schen Glockengebläse basirt. Ein im Jahre 1852 zu Magdeburg aufgestellter Apparat der Art hat nach der Berliner Bauzeitung 1854, S. 330 nachstehende Einrichtung:

gg (Fig. 1210 bis 1213) sind zwei oben geschlossene, unten offene Blechcylinder oder Glocken, welche durch die Dampfmaschine in einem entsprechenden Bassin von Gußeisen auf- und niederbewegt werden. Durch den Boden jedes Bassins tritt ein Rohr $ff'f''$ ein und mündet über dem Spiegel des Wassers, womit das Bassin bis zu dieser Höhe gefüllt ist. Jedes Rohr $ff'f''$ verbindet zwei, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Cylinder c und d mit einander, aber so, daß es beim Cylinder c nur auf dem Mundblech aufsitzt, bei d hingegen mittelst eines Stutzens $f'f''$ in das Wasser etwas eintaucht. Außerdem sind die beiden

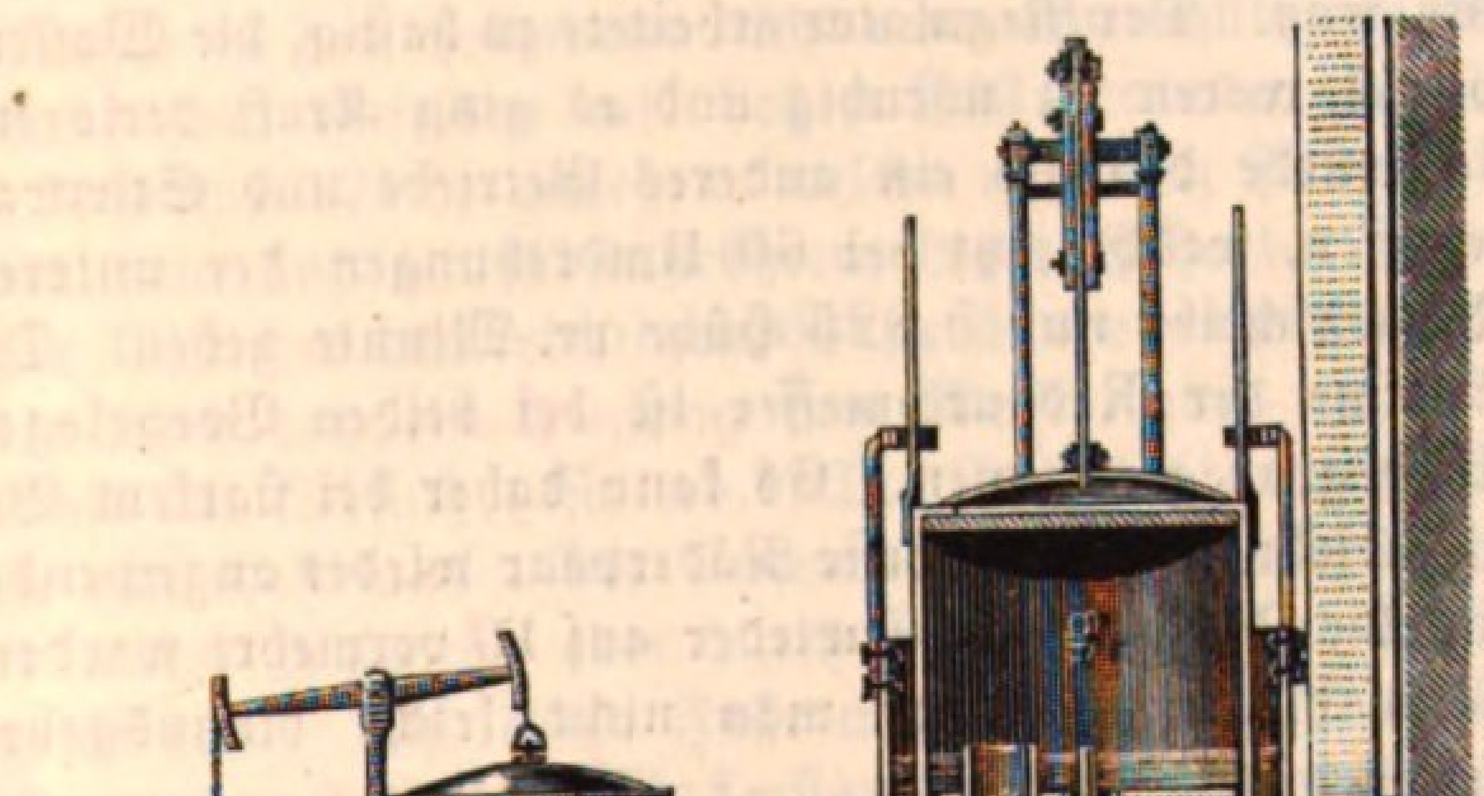
Cylinder cc durch ein Rohr tt und die beiden Cylinder dd durch ein Rohr ss mit einander verbunden. Das Rohr tt taucht mit jedem Ende in den Wasserspiegel

Fig. 1210.



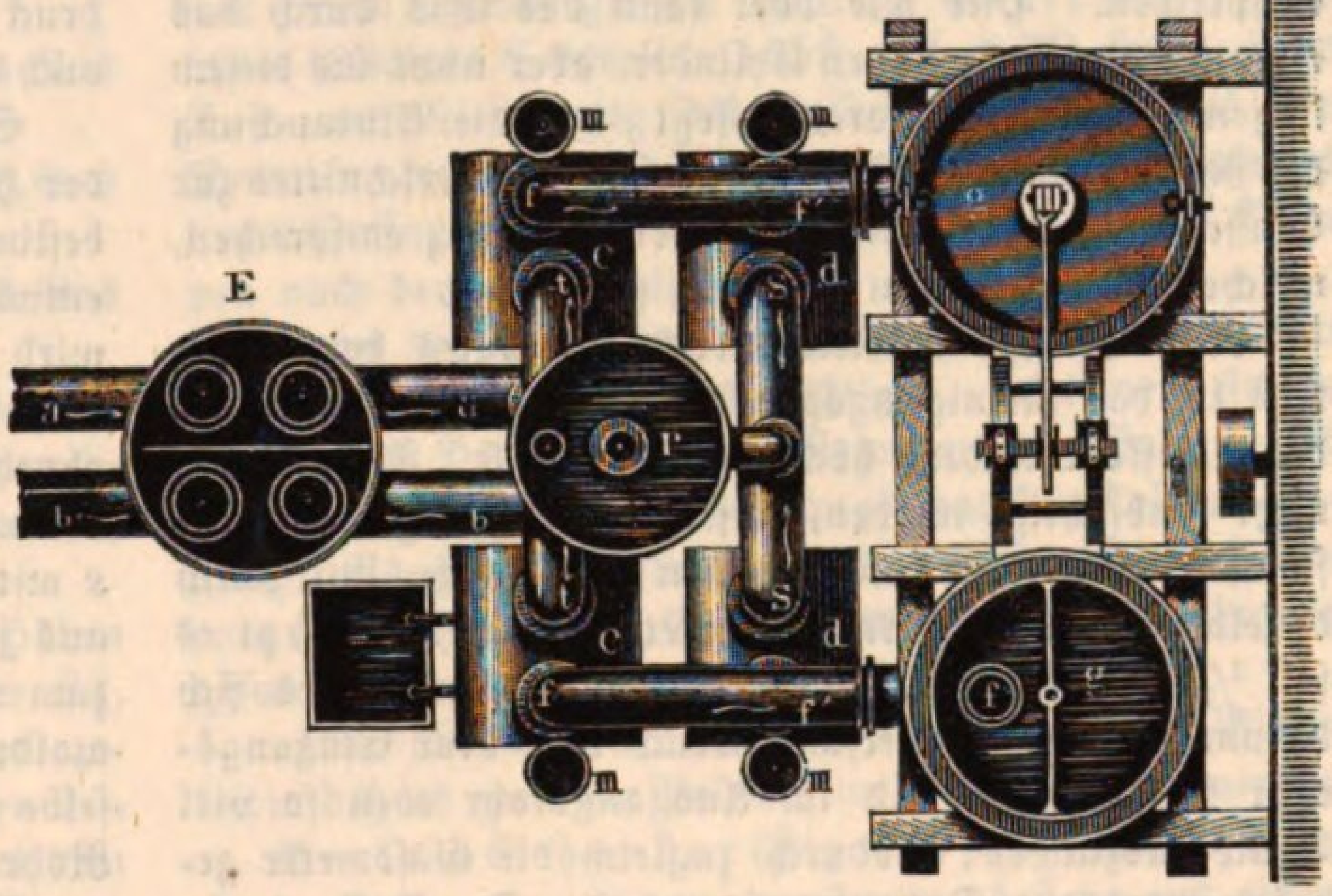
der Cylinder cc ein. Das Rohr ss sitzt nur auf den Mundlöchern der Cylinder dd auf, ohne einzutauchen. Endlich ist das Rohr tt mit dem Rohr aa verbunden,

Fig. 1211.



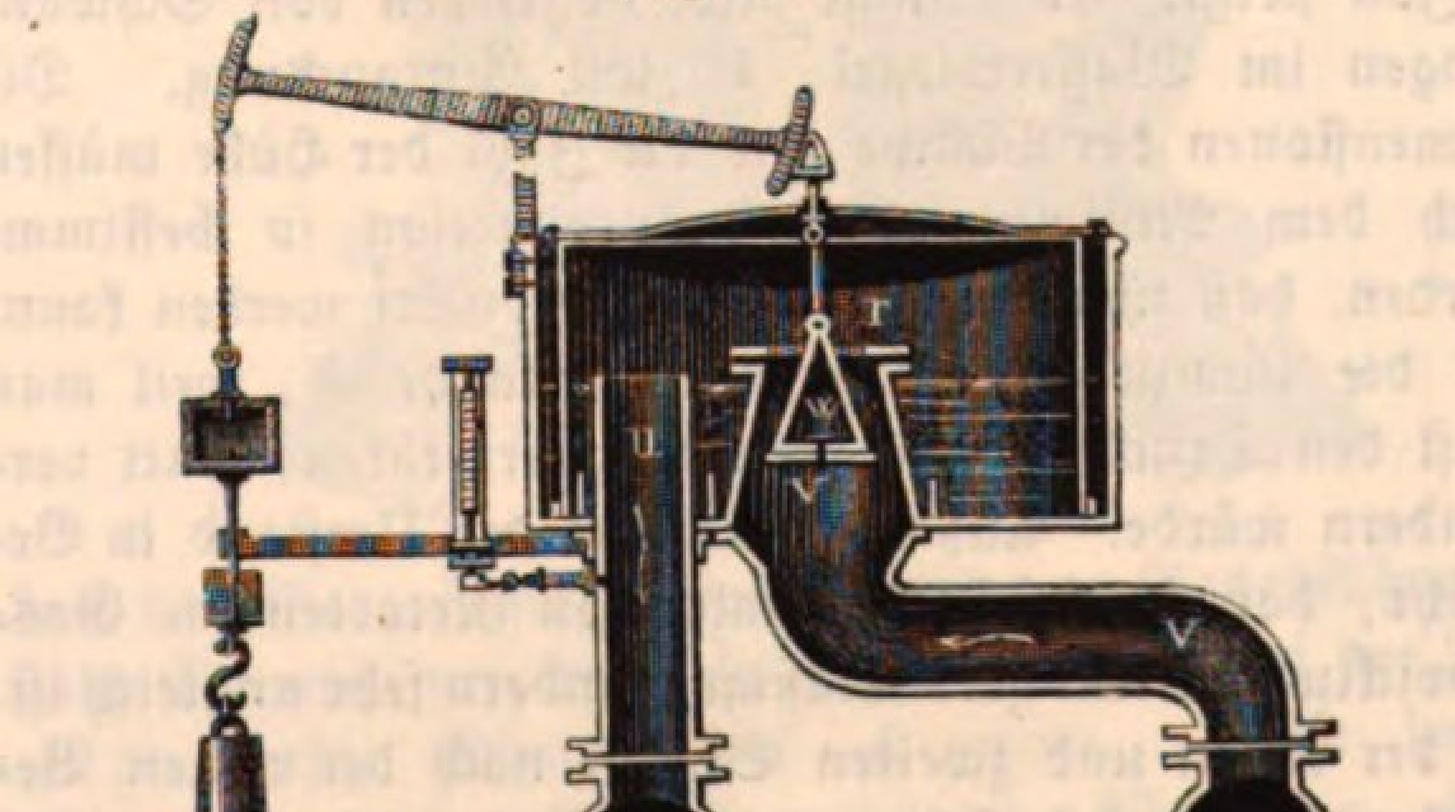
welches das Gas zuführt, das Rohr ss dagegen mit dem Rohr bb, welches das Gas weiterführt. Die Röhren tt und ss sind beide mit dem Regulator r verbunden. Das hydraulische Ventil E dient dazu, den Erhaustor ganz auszuschalten und das Gas ohne verringerten Druck weiterzuführen, indem es die Röhren a und b direct verbindet, wenn man es in einem Winkel von 90° dreht.

Fig. 1212.



Betrachten wir nun zuerst die Wirkung auf der einen Seite, so ist klar, daß die Glocke g, wenn dieselbe hochgeht, saugend in dem Rohr $ff'f'$ wirkt. In Folge dessen wird das Wasser in dem Rohrstutzen f''' steigen und denselben offen erhalten, so lange das Rohr noch in den Wasserspiegel des Cylinders d eintaucht. Im Cylinder c wirkt die Verdünnung gleichzeitig gerade

Fig. 1213.



umgekehrt: das Gas aus dem Rohr t ist noch nicht verdünnt, überwindet also den geringen Wasserverschluß, tritt in den Cylinder und durch das Rohr $ff'f''$ in die Glocke g. Geht dieselbe nieder, so comprimirt sie das Gas in dem Rohr $ff'f''$, also auch in dem Cylinder c, drückt auf den Wasserspiegel in demselben und zwingt das Wasser, in dem (Sauge-) Rohr t zu steigen, verschließt also dasselbe, so lange es noch eintaucht. Gleichzeitig ist die Wirkung in dem Rohrstutzen f'' umgekehrt: das comprimirte Gas wird jetzt hier den geringen Wasserverschluß überwinden und in den Cylinder d eintreten, von hier aber durch das nicht eintauchende (Druck-) Rohr s nach dem Ausgangsrohr bb gelangen.

Die Erscheinungen auf der anderen Seite sind genau dieselben, nur erfolgt hier das Drücken, während dort gesogen wird, und umgekehrt.

Die ganze Vorrichtung ist also eine doppelt wirkende Saug- und Druckpumpe, ähnlich den hydraulischen Cylindergebläsen, nur sind die Ventile durch eintauchende Röhren ersetzt, welche ganz dem Princip der oben erwähnten Theercylinder oder Vorlagen auf den Oefen entsprechen. Hier wie dort kann das Gas durch das eintauchende Rohr in den Cylinder, aber nicht aus diesem in jenes gelangen, vorausgesetzt, daß die Eintauchung des Rohres und das Verhältniß seines Querschnittes zur Wasserfläche im Cylinder der Druckdifferenz entsprechen, welche zwischen beiden Räumen stattfindet.

Nun beträgt der Ueberdruck des Gases beim Eintritt in das Reinigungsgebäude, selbst nach Anhebung des Teleskopcylinders höchstens $6\frac{1}{2}$ Zoll. Ferner kann nicht beabsichtigt werden, diesen Ueberdruck ganz fortzuschaffen, weil sonst beim Oeffnen der Retorten Luft durch dieselben in das Gasrohr eintreten könnte. Gesetzt es soll $\frac{1}{2}$ Zoll Ueberdruck verbleiben, so handelt es sich darum, 6 Zoll Wassersäulendruck von dem Eingangsrohr fortzusaugen und im Ausgangsrohr eben so viel Druck auszuüben, wodurch zugleich die Gasometer gehoben werden. Daher muß auch die Druckdifferenz in den Cylindern *cc* und *dd* und in den eintauchenden Röhren, also auch die Wasserstandsdifferenz 6 Zoll betragen, wozu noch die Tiefe des eintauchenden Rohres, hier 1 Zoll, kommt. Jeder Cylinder hat hier 4 Cubikfuß Wasserspiegelfläche, das Rohr dagegen nur 8 Zoll Durchmesser. Das Verhältniß der Fläche ist folglich nahe 10:1; deshalb wird der Wasserspiegel im Cylinder nur 0,6 Zoll fallen, wenn derselbe im eintauchenden Rohre 6 Zoll steigt. Es genügt also, abgesehen von Schwankungen im Wasserspiegel, 1 Zoll Eintauchung. Die Dimensionen der Pumpe und die Zahl der Hübe müssen nach dem Minimum der Gasproduction so bestimmt werden, daß niemals mehr Gas producirt werden kann, als die Pumpe fortzusaugen im Stande ist, weil man sonst den Druck auf die Retorten vermehren, statt vermindern würde. Außerdem kommt der Umstand in Betracht, daß bei derselben Zahl von Retorten die Gasentwicklung keine gleichmäßige, sondern sehr ungleich ist. In der ersten und zweiten Stunde nach der neuen Beschickung entwickelt sich viel mehr Gas als in der dritten und vierten oder fünften und sechsten. Es ist augenscheinlich schwer thunlich, den Gang der Pumpe dieser ungleichen Gasentwicklung anzupassen. Dieselbe auszugleichen, dient vielmehr der selbstthätige Regulator *r* (Fig. 1213), dessen gußeisernes Bassin durch das gerade Rohr *u* mit dem Saugrohre *t* und durch das doppelt gekrümmte Rohr *v* mit dem Druckrohre *ss* in Verbindung steht. Die Mündung von *u* ist oben offen, die von *v* conisch verengt gestaltet und mit einem unten abgedrehten Ringe versehen, in dessen kreisrunder Oeffnung ein Kegel *w* hängt, welcher an seiner Basis einen vortretenden Rand mit einer Gummischeibe trägt. Der Kegel ist mittelst eines Gelenkstückes an der Glocke befestigt, welche in dem mit Wasser bis nahe der Oberkante der Röhren *u* und *v* gefüllten Bassin steht. Geht die Glocke in Folge eines zu raschen Zugstromes des Gases in die Höhe, so nimmt dieselbe den Kegel *w* mit hoch, verengt die Oeffnung von *v* immer mehr und schließt dieselbe endlich ab, verschließt also das Rohr *v*. Senkt sich die Glocke, so senkt sich auch der Kegel und es erweitert sich die Oeffnung von *v*. Die Glocke ist an einem zweiarmigen Hebel befestigt und so contrebalancirt, daß sie ihren höchsten Stand einnimmt, also *v* verschließt, wenn in ihrem inneren Raume derselbe Ueberdruck stattfindet, welchen man im Eingangsrohr *a*, also auch in *t* und *u* als Minimum behalten will.

Sind nun die Abmessungen der Pumpe, die Zahl der Hübe und die Hubhöhe so angeordnet, daß bei einer bestimmten Zahl von Retorten niemals ganz so viel Gas entwickelt werden kann, als die Pumpe fortschafft, so wird vor Beendigung des Hubes der bestimmte Minimalüberdruck in *a, t, u* und in der Glocke noch etwas abnehmen. In demselben Augenblick geht dieselbe nieder und öffnet das Rohr *v*, bringt also das Druckrohr *s* mit dem Saugrohr *t* in Verbindung, und es strömt aus jenem so viel Gas nach diesem zurück, als daselbst zum vollen Hube noch fehlt. Dadurch wird der Minimaldruck in *t, u* und der Glocke wieder hergestellt, dieselbe hebt sich und verschließt durch den Kegel *w* das Rohr *v* wieder.

Bei der großen Ungleichheit der Gasproduction im Sommer und Winter ist es nothwendig, entweder die Zahl der Pumpenhübe oder die Hubhöhe der Gasproduction angemessen verändern zu können. Dieses läßt sich entweder durch Stufenscheiben (bei Riemenbetrieb) oder durch Verstellung des Krummzapfens am Vorgelege erreichen. Der Hub läßt sich dadurch von 12 auf 18 oder 24 Zoll verändern. Das in der Magdeburger Anstalt zuerst angewendete Vorgelege war so angeordnet, daß jede Pumpe 10 Hübe in der Minute machte. Diese Geschwindigkeit schien indessen nicht nur für den Sommer-, sondern sogar für den jetzigen Winterbetrieb unnütz groß. Der Regulator arbeitete zu hastig, die Wasserspiegel waren zu unruhig und es ging Kraft verloren. Es wurde deshalb ein anderes Getriebe und Stirnrad gegossen, welche jetzt bei 60 Umdrehungen der unteren Riemenscheibe nur 5,825 Hübe pr. Minute geben. Die Summe der Raddurchmesser ist bei beiden Vorgelegen gleich groß genommen. Es kann daher bei starkem Betriebe sehr leicht das erste Räderpaar wieder angewendet und die Zahl der Hübe wieder auf 10 vermehrt werden. Ueber diese Zahl wird man nicht leicht hinausgehen dürfen.

Bei 3 Fuß Durchmesser beträgt der Querschnitt jeder Glocke 7,07 Cubikf., daher der Inhalt beider bei 12 Zoll Hub 14,14 Cubikf., also bei 10 Hüben 141,4 Cubikf.

und bei 5,825 Hüben 82,36 Cubikf. pr. Minute, bei 18 Zoll Hub 21,2 Cubikf., also bei 10 Hüben 212 Cubikf.

und bei 5,825 Hüben 123,5 Cubikf. pr. Minute, bei 24 Zoll Hub 28,28 Cubikf., also bei 10 Hüben 282,8 Cubikf.

und bei 5,825 Hüben 164,7 Cubikf. pr. Minute.

Nun giebt eine Retorte, bei 3000 bis 3200 Cubikf. in 24 Stunden, 125 bis $133\frac{1}{3}$ Cubikf. pr. Stunde durchschnittlich. Werden aber sämmtliche Retorten hinter einander beschickt, so können bis 160 Cubikf. pr. Stunde und Retorte gewonnen werden, daher pr. Minute $2\frac{2}{3}$ Cubikf. Folglich würde die Pumpe

bei 5,825 Wechseln pr. Minute und 12 Zoll Hub das Gas von 31 Retorten,
bei 5,825 Wechseln pr. Minute und 18 Zoll Hub das Gas von 46 Retorten,
bei 5,825 Wechseln pr. Minute und 24 Zoll Hub das Gas von 62 Retorten,
bei 10 Wechseln pr. Minute und 12 Zoll Hub das Gas von 53 Retorten,
bei 10 Wechseln pr. Minute und 18 Zoll Hub das Gas von 79 Retorten,
bei 10 Wechseln pr. Minute und 24 Zoll Hub das Gas von 106 Retorten

fördern können, wenn das Gas nicht dehnbar wäre und die Entfernung zwischen den Glocken und den Eintauchröhren in den Cylindern *cc* und *dd* nicht ganz so wirkte, wie der schädliche Raum bei Wasserpumpen.

In Wirklichkeit hat die Gaspumpe bei 5,825 Hüben pr. Minute mit 12 Zoll Hubhöhe das Gas von 23, und mit 18 Zoll Hub das Gas von 33 Retorten gefördert, und dabei lange nicht das Maximum der Leistung erreicht, denn der Regulator ging schon bei dem halben Hube nieder.

Das Contrebalanciren des Regulators geschieht sehr leicht nach dem Manometer am Rohr *u* (Fig. 1213). Man legt nach und nach so viel Gewichte auf, bis das Manometer auf den Minimaldruck sinkt, welcher in dem Saugrohr verbleiben soll. Da das Gas in den Cylindern *cc* und *dd* einen Zoll Wasserverschluß überwinden muß, so wirkt die Gaspumpe zugleich als eine sehr kräftige Wäsche, um so mehr, als das durch den Regulator aus dem Druckrohr nach dem Saugrohr zurückgegebene Gas denselben Weg noch einmal machen muß. Die Wäsche würde aber sehr bald ohne Erfolg sein, wenn man das Wasser in den Cylindern nicht erneuern wollte; zu dem Ende sind dieselben mit hohen Füllröhren *mm* (Fig. 1210 und 1211) versehen, welche nahe am Boden einmünden, und mit Abflußröhren, deren Höhe im Innern der Cylinder dem richtigen Wasserstande entspricht und die durch doppelte Biegung dem Wasser, aber nicht dem Gase den Abfluß gestatten. Die Abflußröhren münden in den Kasten *o*. Die Erneuerung des Wassers kann entweder periodisch oder durch stetigen Zu- und Abfluß geschehen. Im letzten Falle müssen, wie hier der Fall ist, an den Cylindern Wasserstandsgläser, wie an Dampfkesseln, angebracht werden.

Pauwell und Dubochet haben durch Anwendung dreier Glocken statt der beschriebenen zwei den Gang des Exhaustors gleichmäßiger und ruhiger gemacht, denselben auch mit einem eigenthümlichen Regulator versehen, so daß derselbe sehr häufig zur Anwendung kommt.

Methven läßt sich drei schmiedeeiserne Cylinder fernrohrartig über etwas engeren gußeisernen bewegen und die Sperrflüssigkeit befindet sich nur in dem Raume zwischen dem inneren Cylinder und den Wandungen des äußeren. Die gußeisernen Cylinder sind oben geschlossen und mit Ventilklappen versehen, welche sich beim Aufsteigen der äußeren Glocke öffnen und das Gas ansaugen, beim Niedergange derselben aber sich schließen und durch mit Klappen versehene Oeffnungen im Deckel das Gas ins Auslaßrohr entlassen.

Die Glockenexhaustoren bedürfen wegen geringer Reibung nur schwacher Umtriebskraft, erfordern aber einen großen Platz, haben bedeutenden schädlichen Raum und sind kostspielig, arbeiten auch nicht immer gleichmäßig.

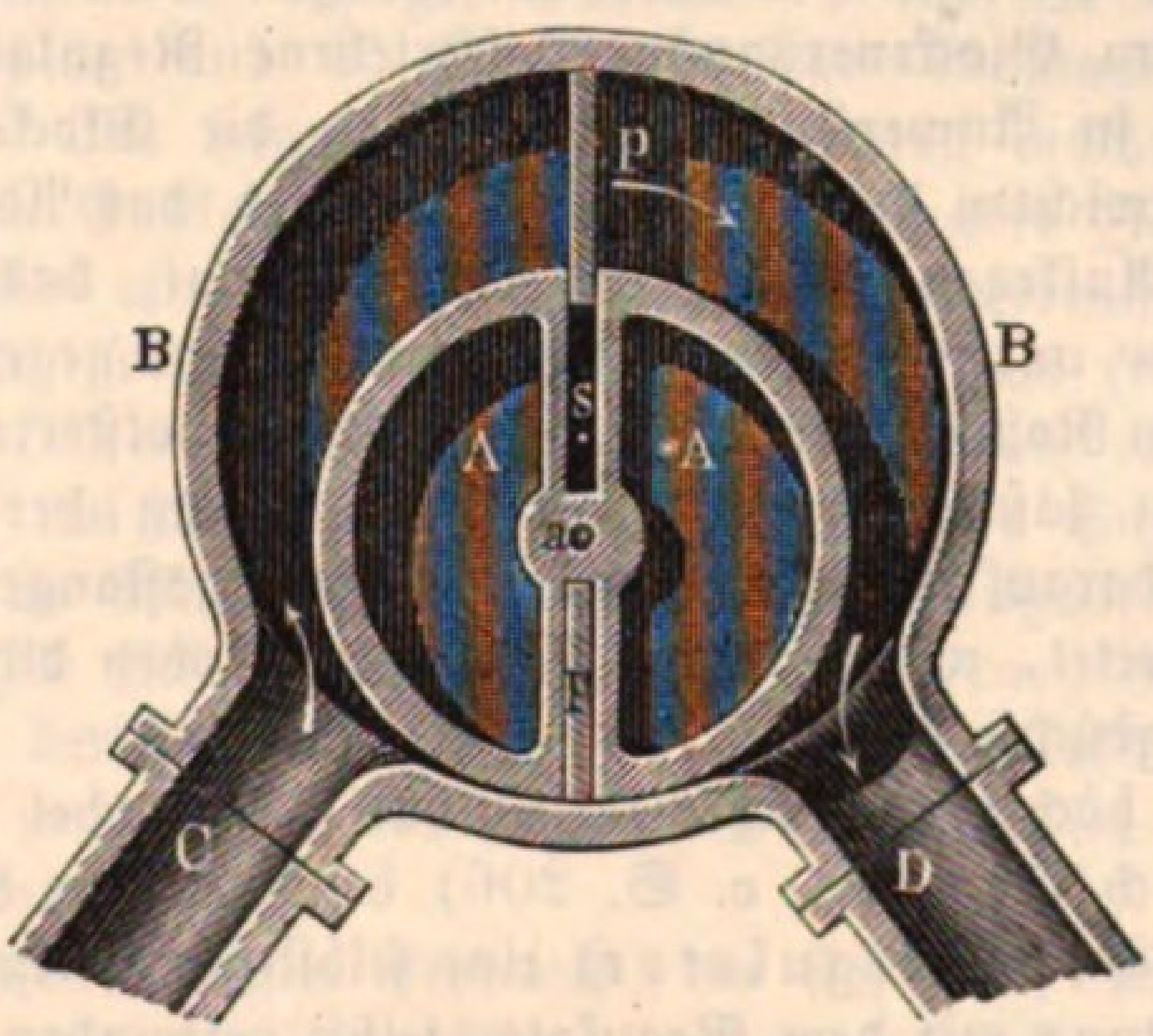
b) Kolbenexhaustoren, ohne Wasser betrieben, sind einem Cylindergebläse ähnlich. Anderson's Maschine (Polyt. Centralbl. 1855, S. 933) saugt beim Auf- und Niedergang des Kolbens das Gas aus den Retorten durch Klappenöffnungen an und drückt es durch Oeffnungen mit nach auswärts schlagenden Klappen nach den Kalkreinigern.

Kann der Exhaustor in Folge zu großer Gasentwicklung die Gase nicht bewältigen, so öffnen sich in Folge des Druckes in den Retorten die Saug- und Druckklappen so lange unabhängig von der Kolbenbewegung, bis sich der Druck verändert hat. Diese Apparate haben in einigen Gaswerken Deutschlands Eingang gefunden, z. B. in Stuttgart.

c) Rotirende Exhaustoren, wegen ihrer Billigkeit und ihres geringen Volums am häufigsten angewendet.

Beale's Exhaustor (Fig. 1214), nach dem Princip der rotirenden Pumpe construirt, besteht aus einem

Fig. 1214.



mit dem Gaszuführungsrohr *C* und dem Gasabführungsrohr *D* versehenen Gehäuse *B*, in welchem auf der Achse *a* die hohle Eisentrommel *A* rotirt. Diese hat in Schlitzen *s* auf und nieder gleitende Platten *p*, deren stählerne Vorsprünge in Furchen der Trommel *B* geleitet werden. Dreht sich *A* mit einer gewissen Geschwindigkeit, so übt der Apparat eine saugende Wirkung auf *C* aus.

Dieser Apparat giebt 70 bis 80 Proc. Nutzeffect, bedarf zur Bewegung bei 12 bis 24 Zoll Durchmesser und 70 bis 100 Umdrehungen nur 1 bis 2 Pferdekräfte und weniger zum Betriebe, nimmt wenig Raum ein, nutzt sich wenig ab und fördert bedeutend, z. B. bei 80 Umgängen pro Minute mit 1,7 Pferdekräften 20000 Cubikfuß Gas.

Schiele's Exhaustor hat die Einrichtung eines gewöhnlichen Ventilators, das Gas wird nahe der Welle in der Mitte eingesogen, durch die rotirenden Flügel nach der Peripherie geschleudert und von hier durch ein Rohr abgeleitet. Bei 1000 bis 1500 Umdrehungen pro Minute fördert ein Exhaustor in der Minute bei 2,4 und 8 engl. Zoll Oeffnungsdurchmesser resp. 10560, 52980 und 211860 engl. Cubikfuß Gas. Dieser Ap-

parat arbeitet geräuschlos, ohne alle Erschütterungen, erhält den Druck im Saug- und Druckrohr sehr constant, bedarf wenig Kraft, Raum und seltener Reparatur.

Exhaustors-Regulatoren*). Da die erzeugte Gasmenge zu verschiedenen Zeiten der Destillation, des Tages und des Jahres schwankt, so würde ein Exhaustor von gleich bleibender Wirkung entweder zu viel oder zu wenig schaffen oder seine Wirkung könnte ganz aufhören. Saugt derselbe zu stark, so würde ein Vacuum entstehen, Luft beim Oeffnen der Retorte eindringen und die Qualität des Gases verschlechtern; ist dessen Wirkung zu schwach, so tritt eine Stagnation ein, welche zwar nicht gefährlich ist, weil dem Gase trotz der zu langsamen Arbeit der Pumpen der Durchgang durch dieselben gestattet ist, aber der ganze Motor wird dadurch überflüssig. Es muß deshalb die Wirkung des Exhaustors mittelst eines Regulators mit der Gasentwicklung in Einklang gebracht werden, und man richtet die Geschwindigkeit gewöhnlich so ein, daß der Apparat etwas mehr leistet, als producirt wird, und daß durch den Regulator so viel Gas aus dem Ausgangs- ins Eingangsrohr zurückgelassen wird, als noch zum vollen Gange fehlt.

Am häufigsten kommt mit einigen Modificationen der beim Glockenexhaustor beschriebene Regulator (S. 1507) in Anwendung, indem man die Glocken statt mit Gewichten durch Luftkasten entlastet, das Adjustiren durch Auflegen von Gewichten vornimmt, das Kegelventil *w* unten glockenförmig abrundet und gegen einen auf dem Rohr liegenden mit Leder ausgepolsterten Ring schlagen läßt und den senkrechten Gang der Glocke durch darauf sitzende verticale Führungsstangen senkrecht leitet, welche durch Rollen und oben durch eine Messingbüchse gehen.

In höchst sinnreicher Weise hat Elster bei neueren von Schilling (l. c. S. 206) beschriebenen Regulatoren (Bypaßregulator) eine selbstthätige Umgangsvorrichtung mit dem Regulator selbst verbunden.

Kommt der Exhaustor in Unordnung und bleibt stehen, so bedarf es bei Glocken- und Kolbenexhaustoren keiner besonderen Vorrichtung, weil das von den Retorten her drückende Gas die Widerstände der vorhandenen Wasserverschlüsse oder Klappen von selbst überwindet; dagegen bedürfen die rotirenden Exhaustoren eines Umgangsrohrs mit selbstthätiger Sicherheitsvorrichtung in Gestalt eines Clegg'schen Wechselhahns (S. 1517). Dieser besteht aus einem mit Wasser gefüllten gußeisernen, mit vier verticalen Röhren versehenen Reservoir, in welches eine Blechglocke mit einer senkrechten, bis zur halben Tiefe gehenden Scheidewand eintaucht. Die Glocke läßt beim Aufstehen je nach ihrer Stellung immer nur zwei Röhren mit einander communiciren. Die eine Röhre ist mit dem Gasrohr von den Retorten her, die zweite mit dem Eingang zum Exhaustor, die dritte mit dem Ausgang von letzterem und die vierte mit Ableitungsrohr zum Reinigen versehen und man kann durch verschiedene Stellung der Glockenscheidewand das Gas entweder in den Exhaustor oder unter Ausschaltung desselben gleich zu dem Gasreiniger führen. Letztere Leitung tritt von selbst ein, wenn bei gestörtem Exhaustorgang in Folge des überschrittenen Normaldruckes die Glocke sich hebt und das Gas ungehindert durchläßt.

C. **Reinigung des Leuchtgases auf chemischem Wege** *). Zur Entfernung der noch im Leuchtgas vorhandenen Beimengungen (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, von weniger Bedeutung sind schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Cyanammonium und Schwefelcyanammonium), welche in der früher (S. 1471 u. f.) angegebenen Weise schädlich wirken, bedarf es noch einer Reinigung desselben auf chemischem Wege, und zwar kann diese auf nassem und auf trocknem Wege geschehen. Man sollte meinen, daß bei dem Zusammenvorkommen von Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff sich kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium bilden würden, aber es ist zu wenig Ammoniak vorhanden.

Es ist eine große Zahl von Reinigungsmitteln theils basischer, theils saurer Natur vorgeschlagen, von denen aber nur wenige ihren Zweck erfüllen, weshalb man bei ihrer Auswahl oft auf Zweifel stößt. Von den gebräuchlichsten Mitteln: Kalk, Gips, Metalloxydpräparaten (namentlich Laming'sche Masse aus Aetzkalk und Eisenoxydsalzen) und Schwefelsäure entfernt Kalk das Ammoniak nicht vollständig, die Laming'sche Masse läßt Kohlensäure zurück, Gips und Schwefelsäure wirken im Wesentlichen nur auf das Ammoniak. Durch Vereinigung mehrerer Mittel läßt sich der Zweck vollständiger erreichen. Am rationellsten entzieht man dem aus den Condensatoren entlassenen Gase mittelst Schwefel- oder Salzsäure das Ammoniak, entfernt durch Waschen mit Wasser einen Theil Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Kohlensäure und läßt dann das Gas erst durch Laming'sche Masse, dann noch durch Kalk gehen, wobei erstere Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlensäure rc., letzterer die noch übrige Kohlensäure aufnimmt.

Besondere Schwierigkeiten hat bislang die Entfernung des Schwefelkohlenstoffs gemacht, welcher weder von Kalk, noch von der Laming'schen Masse zerlegt wird. Die von Bowditsch (Dingler's Journ. 178, 112; 160, 276; 162, 449) vorgeschlagenen beiden Mittel, Thon und heißer Kalk, haben keinen Eingang in die Praxis gefunden. Barlow erwartet einen günstigen Erfolg von dem Waschen des Gases mit großen Mengen von Ammoniakwasser vor der Condensation, mit welchem sich der Schwefelkohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium und schwefelblausaurem Ammoniak umsetzt. Durch gleichzeitige Aufnahme von Schwefelwasserstoff aus dem Gas und Bildung von Schwefelammonium wird die Aufnahme des Schwefel-

*) Girond's fernwirkender Apparat zur Regulirung des Gasdruckes an allen Stellen der Gasleitung in Dingler's Journ. 181, 349.

*) Jahn, Geschichtliches über Leuchtgasreinigung im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1201; Freycinet über die in England getroffenen Vorsichtsmaßregeln bei der Reinigung des Leuchtgases in Dingler's Journ. 174, 322.

kohlenstoffs begünstigt. Smith (Dingler's Journ. 165, 395) empfiehlt eine Lösung von Bleioxydnatron mit Sägespänen. Nach Hoffmann enthielt ein auf gewöhnliche Weise gereinigtes Gas noch 7 bis 10 Grains Schwefel als Schwefelkohlenstoff in 100 Cubikfuß Gas. Thompson (Dingler's Journ. 175, 480) will eine vollständige Reinigung durch Durchleiten des Gases mit Wasserdampf durch eine hellrothglühende Röhre, wobei Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entstehen, erreicht haben.

Außer von der Wirksamkeit des Reinigungsmittels ist auf die Leistung der Reiniger die Beschaffenheit des Gases und die Zeit der Einwirkung von Einfluß. Je größer der Apparat, um so langsamer steigt das Gas auf und um so vollständiger ist die Reinigung. Große Kästen erfordern für gleichviel Gas weniger Material, als kleinere. Da die Gaserzeugung im Sommer bis dreimal geringer ist, als im Winter, die Reiniger aber sich gleich bleiben, so erfolgt die Reinigung im Winter unvollständiger, als im Sommer.

1) Aetzkalk als Kalkmilch und Kalkhydrat. Derselbe giebt mit Kohlensäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff kohlensauren und schwefligsauren Kalk und Schwefelcalcium und absorbirt mechanisch mehr oder weniger Ammoniak, letzteres aber nicht vollständig. Cyan- und Schwefelcyanammonium verbinden sich ebenfalls damit unter Ausscheidung von Ammoniak, insofern sie nicht zuvor durch Waschen des Gases mit Schwefelsäure bereits entfernt sind.

Beim Liegen an der Luft verändert sich der frische Gaskalk (etwa $1/_5$ Kalkhydrat, kohlensaurer, schwefligsaurer, unterschwefligsaurer und schwefelsaurer Kalk, Schwefelcalcium-Schwefelwasserstoff, Cyan- und Schwefelcyancalcium) mehr oder weniger, je nachdem derselbe Ammoniak enthält oder nicht, also letzteres zuvor durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt war oder nicht. Bei einem Ammoniakgehalt nimmt das Ammoniak aus der Luft Kohlensäure auf und setzt sich mit dem feuchten Schwefelcalcium zu kohlensaurem Kalk und Schwefelammonium um, welches letztere dem Gaskalk seinen übeln penetranten Geruch neben Theertheilen verleiht. In nicht zu feuchtem Zustande nimmt frischer ammoniakfreier Gaskalk aus der Luft auch rapide unter Erhitzen Sauerstoff auf und das Schwefelcalcium verschwindet oft schon nach einigen Stunden. Dasselbe geht nach E. Kopp (Erdmann's Journ. 100, 313) an der Luft zuerst in Aetzkalk und Bisulfuret über ($2\,CaS + O = CaO + CaS_2$), welches letztere an der Luft sich in unterschwefligsauren Kalk verwandelt ($CaS_2 + O_3 = CaO\,.\,S_2O_2$) und dieser liefert beim Trocknen ein Gemenge von schwefligsaurem Kalk und Schwefel ($CaO\,.\,S_2O_2 = CaO\,.\,SO_2 + S$). Der schwefligsaure Kalk geht durch Oxydation rasch in schwefelsauren über und der freie Schwefel wandelt eine neue Quantität Schwefelcalcium in lösliches Bisulfuret und selbst in Polysulfuret um.

Länger gelagerter Gaskalk enthielt bei 100° getrocknet nach Völcker (a) und im trocknen Zustande nach Graham (b):

	a.	b.
Aetzkalk	18,23	17,72
Kohlensauren Kalk	49,40	14,48
Schwefelsauren Kalk	4,64	2,80
Schwefligsauren Kalk	15,19	14,57
Unterschwefligsauren Kalk	—	12,30
Schwefel	—	5,14
Eisenoxyd und Thonerde mit Spuren von Phosphorsäure	2,49	—
Magnesia und Alkalien	2,53	—
Sand	—	0,71
Unlösliches	0,28	—
Wasser	7,24	32,28
Organische Substanzen		—
	100,00	100,00

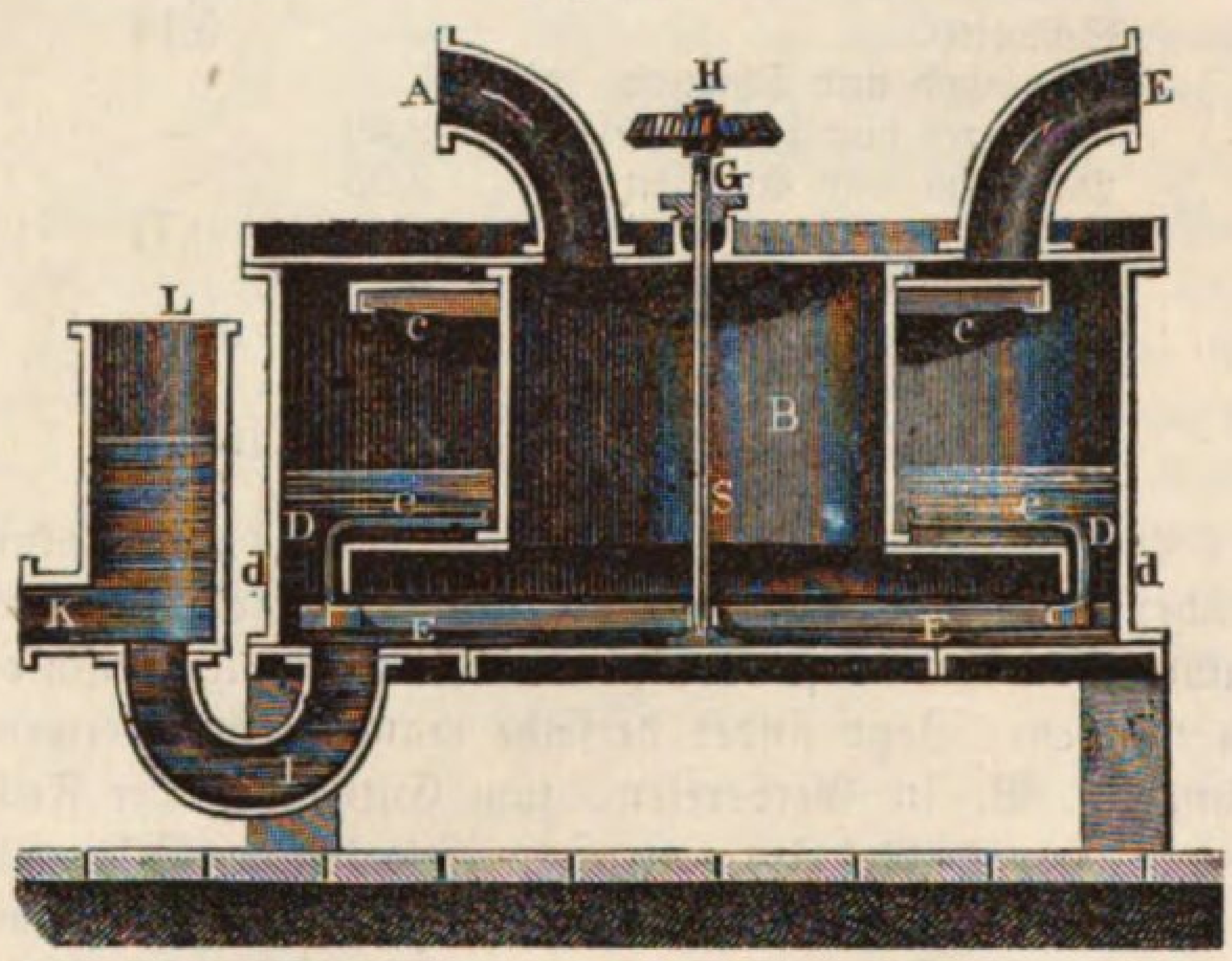
Wegen seines übeln Geruches war der Gaskalk früher eine große Belästigung für die Umgebung, und suchte man ihn durch Erhitzen im Flammofen geruchlos zu machen. Jetzt findet derselbe mannigfache Verwendung, z. B. in Gerbereien, zum Enthaaren der Felle wegen seines Gehalts an Schwefelcalcium-Schwefelwasserstoff, zur Darstellung von Berlinerblau und Ammoniaksalzen (Dingler's Journ. 135, 393; 170, 181) aus dem ausgelaugten Cyancalcium und Cyanammonium (1 Tonne engl. Newcastle-Kohle soll 7 Pfd. Berlinerblau und 1000 Kilogr. Gaskalk 12 bis 15 Kilogr. Berlinerblau und 15 bis 20 Kilogr. Ammoniaksalze liefern). Die hauptsächlichste Anwendung macht man von dem Gaskalk — welcher aber längere Zeit gelagert sein muß, damit er keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, sondern hauptsächlich Gips enthält (wie die von Völcker analysirte Sorte) oder etwas calcinirt worden, um den Theer zu zerstören und das Schwefelcalcium in Gips überzuführen — als Düngmittel besonders für Erbsen, Bohnen, Klee, Luzerne, Rüben, Wicken; derselbe darf aber nur zu Zeiten aufs Land gebracht werden, wo die Vegetation ruht, also im Herbst oder Winter.

Die gasförmigen Producte, die sich aus den Reinigungsapparaten entwickeln, werden wohl bei Krankheiten der Respirationsorgane eingeathmet. Nach de Buisson und de Maillard erhält man eine ebenso wirksame Atmosphäre, wie in der Nähe der Kalkreiniger, durch Aufstellen von 10 bis 12 Grm. des 20-grädigen braunen Ammoniakwassers der Gasfabriken in einer Schale und Verdampfenlassen desselben bei 20 bis 24° C.

a) Reinigung mit Kalk auf nassem Wege. Das 1806 von Clegg angewendete Verfahren, Kalk in die Gasometergrube und darin erzeugte Kalkmilch durch eine Rührvorrichtung in Bewegung zu bringen, wurde wegen seiner Mangelhaftigkeit durch eine Reinigung mit Kalkmilch in besonderen Apparaten ersetzt, welche mit einem Rührapparat versehen sind. Bei einem solchen Apparat (Fig. 1215) tritt das Gas durch *A* in die Trommel *B*, aus dieser durch die Kalkmilch und entweicht durch *E*. Mittelst des Rades *H* werden die durch die Stopfbüchse *G* gehende Spindel *S* und dadurch die Arme *E* des Rührapparats mit den gebogenen Stangen *e* in Bewegung versetzt. Die Stangen halten den nur $3/_8$ Zoll weiten Durchgang, welcher dem Gase bei seinem Austritt aus der Trommel frei bleibt, offen und verhindern, daß sich Kalk darin ansetzt. Hat sich die Kalkmilch mit Kohlensäure gesättigt,

so öffnet man einen die Röhre K verschließenden Hahn und läßt durch diesen die Flüssigkeit ab, wobei die gekrümmte Röhre I ein Entweichen des Gases verhindert.

Fig. 1215.



Nach Abschluß des Hahnes k füllt man durch den Trichter L neue Flüssigkeit ein.

Man stellt die Kalkmilch aus 1 Th. Aetzkalk und 20 bis 24 Th. Wasser her und rechnet auf die Reinigung von 25000 bis 26000 engl. Cubikfuß Gas etwa 1 1/2 Scheffel guten Aetzkalk. Der Apparat von etwa 6 Fuß Weite, 5 Fuß Höhe und 3/16 Zoll Wandstärke enthält an 140 Cubikfuß Kalkmilch bei 3 Scheffel Kalkverbrauch.

Dieses Verfahren leidet an mehrfachen Uebelständen, das Gas muß beim Durchströmen der Kalkmilch einen Druck von 1 bis 3 Fuß Wassersäule überwinden, bei dem raschen Aufsteigen in mehr oder weniger großen Blasen kann die Reinigung unvollkommen und ein mehrmaliges Hindurchleiten nöthig sein, es wird eine besondere Triebkraft erfordert und die Beseitigung der übel riechenden gebrauchten Kalkmilch kann große Unbequemlichkeiten mit sich führen.

Zwar hat man Mittel gefunden, den Druck mehr oder weniger zu beseitigen, wie in den Apparaten von Creighton (Schilling, l. c. S. 210), von d'Arcet (Dingler's Journ. 27, 140), Blochmann (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1201), Grafton u. A., aber die anderen Uebelstände bleiben, weshalb man jetzt meist zur Reinigung mit Kalk auf trocknem Wege übergegangen ist.

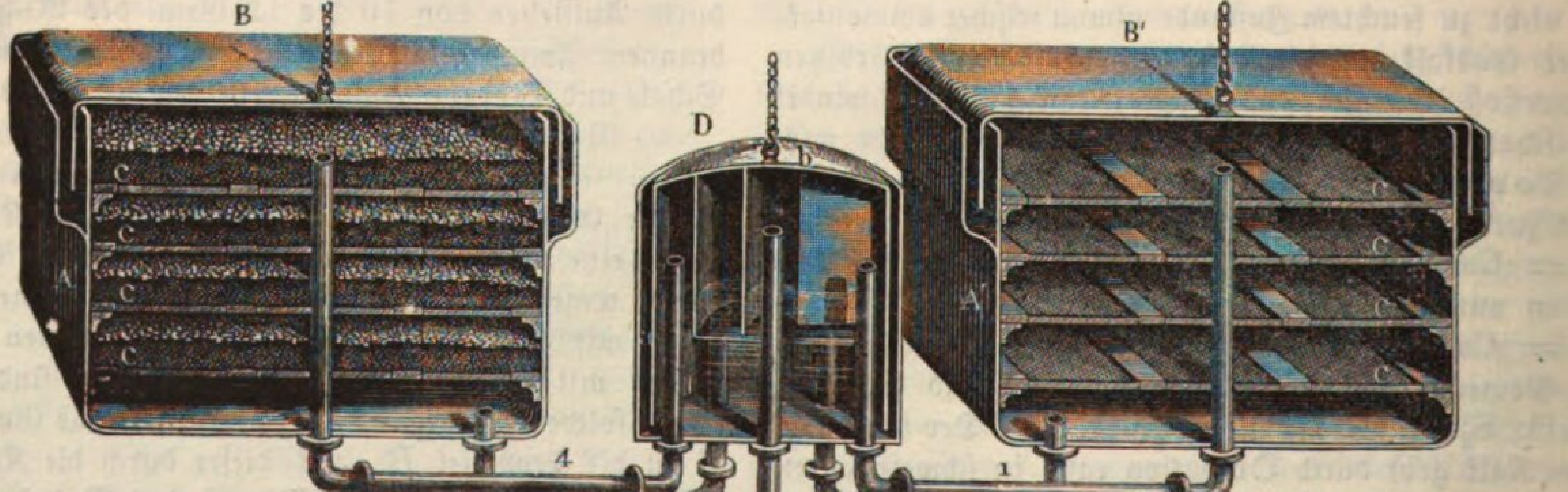
(Gewässertes Schwefelnatrium nimmt nach Reissig unter Entbindung von Schwefelwasserstoff die Kohlensäure auf und es bedarf dann noch der Anwendung der später zu erwähnenden Laming'schen Masse behuf Absorption des Schwefelwasserstoffs. Man hat bei diesem Verfahren die Möglichkeit, kohlensaures Natron neben der Reinigung des Leuchtgases zu erhalten.)

b) Reinigung mit Kalk auf trocknem Wege. Dieses, nach Einigen von Bérard, nach Andern von Philipps 1817 vorgeschlagene Verfahren besteht im Wesentlichen darin, mit Wasser gewöhnlich so weit versetzten Aetzkalk, daß er weder stäubt, noch an den Fingern klebt, in einem geschlossenen Kasten auf Horden von Eisenrosten, Latten, Rohr oder auch aus Seilnetzen auszubreiten, wo dann dem hindurchstreichenden Gase, namentlich, wenn man den Kalk mit auflockernden Substanzen, wie Moos, Sägespänen, Gerberlohe ꝛc. mengt, nur ein geringer Widerstand entgegengesetzt wird. Wendet man z. B. fünf dreizöllige Schichten von im Ganzen 15 Zoll Dicke an, so dürfte der Druck kaum einen Wasserzoll betragen. Der erhaltene Gaskalk ist nutzbar (S. 1514).

Man stellt die quadratischen oder oblongen, weniger häufig runden Reinigungskästen seltener aus Schmiedeeisen, als aus Gußeisen her, in kleinen Anstalten auch wohl aus Holz. Spielhagen (Journ. f. Gasbeleuchtung 2, 247) hat einen gemauerten Apparat construirt.

Ein Apparat der gewöhnlichsten Einrichtung ist in Fig. 1216 dargestellt. A und A' gußeiserne Kästen, mit Deckel B und B' unter Theerverschluß gesperrt. C auf Leisten ruhende Netze zur Aufnahme einer 2 bis

Fig. 1216.



3 Zoll hohen Schicht Kalk, nach Schilling dadurch erhalten, daß man den Kalk zu einem dicken gleichmäßigen Brei löscht und bis zum anderen Tag auf einem Haufen liegen läßt.

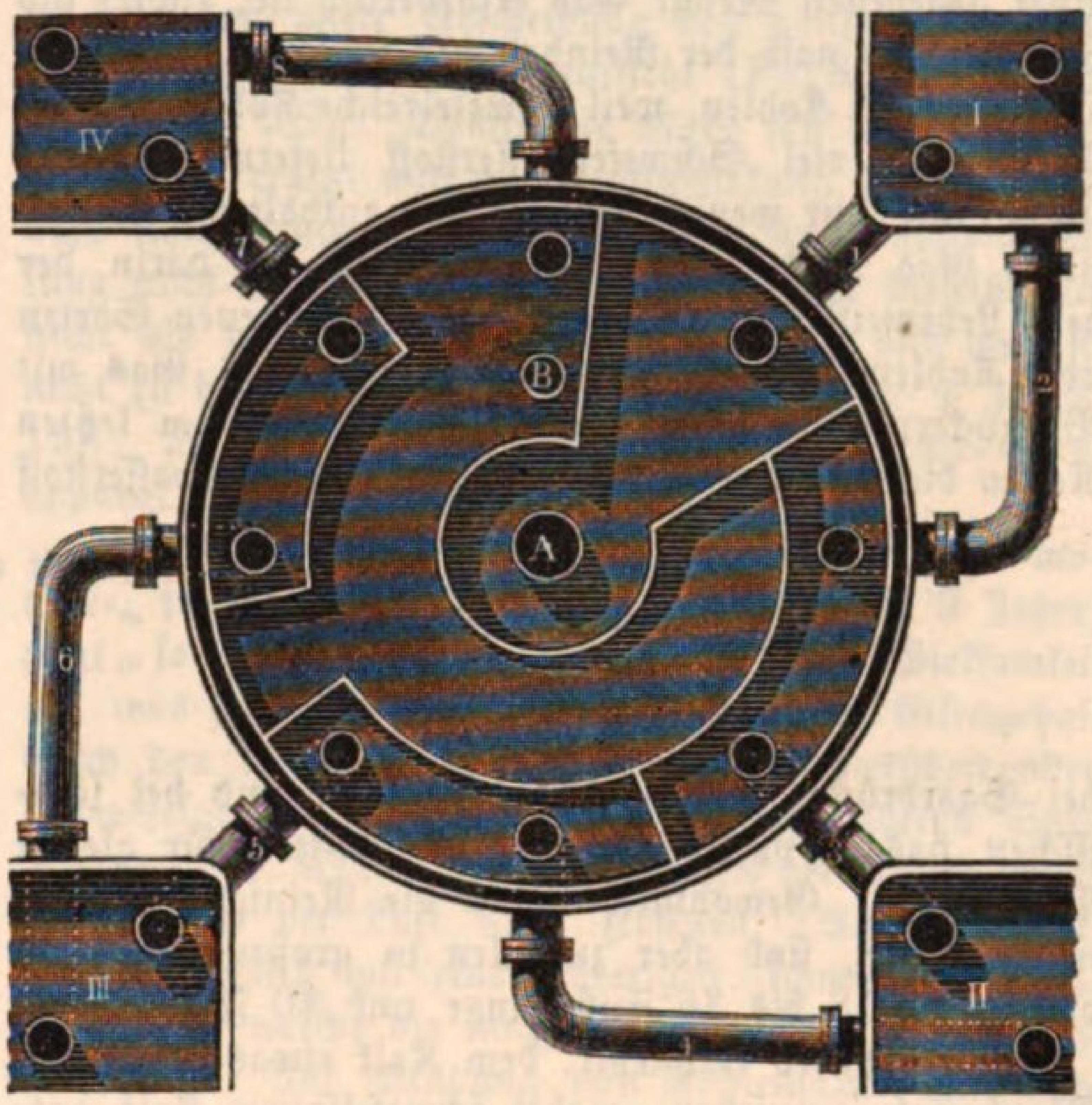
Man macht die Reiniger möglichst geräumig, damit das Gas langsam durch den Kalk streicht und sich so besser reinigt, und muß wenigstens immer zwei Apparate haben, von denen einer geht, während der andere be-

schickt wird. Wirksamer sind drei Apparate, so eingerichtet, daß, während der eine behuf des Beschickens außer Gang ist, das Gas zuerst durch einen schon halb ausgenutzten, dann durch einen frischen geht. Hat man vier Reiniger, so tritt das Gas zur möglichst vollständigen Ausnutzung des Kalks zuerst in den am längsten in Betrieb befindlichen, dann in den nächsten, minder gesättigten Kalk enthaltenden und dann durch den dritten eben frisch gefüllten Reiniger.

Die einzelnen Kästen bringt man meist durch den Clegg'schen Wechselhahn *D* (Fig. 1216) in Verbindung*). Derselbe besteht aus zwei in einander greifenden cylindrischen Gefäßen *a* und *b*; *a* ist unten geschlossen und nimmt die Zu- und Ableitungsröhren von sämmtlichen Kästen, von denen jedoch in unserer Zeichnung nur vier sichtbar sind, und die Zuleitungsröhren des rohen Gases *a* und die Ableitungsröhren des gereinigten Gases, von denen die letztere ebenfalls nicht sichtbar ist, auf. Das zweite Gefäß *b* ist eine unten offene Trommel, die bis auf den Boden des ersten reicht und bis reichlich zur Hälfte in Theer taucht, wodurch der luftdichte Verschluß bewirkt wird. Die Trommel ist durch Scheidewände, die bis etwas tiefer als zur Mitte hinabreichen und daher ebenfalls in den Theer eintauchen, in mehrere Räume getheilt, die groß genug sind, um über je zwei Röhren zu fassen. In Fig. 1216 liegt das Hauptrohr *a* mit 1 in einem Raume, das Gas wird daher zuerst in den Kasten *B'* gelangen, aus diesem, nachdem es abwärts die vier Kalkschichten durchdrungen hat, durch 2 in das Ventil zurückgelangen. Das Rohr 2 ist aber im selben Raume mit 3 befindlich, durch dieses gelangt das Gas in den Kasten *B*, geht aufwärts durch den Kalk und kehrt durch 4 ins Ventil zurück, um von da in den dritten Kasten zu passiren.

Die Anordnung des Ventils wird durch die Fig. 1217, in welcher es im Grundriß im vergrößerten Maßstabe gezeichnet ist, deutlicher werden. Die äußeren Linien deuten den cylindrischen Theerbehälter an, die inneren die Trommel mit ihren verschiedenen verticalen Abtheilungen. Bei dem augenblicklichen Stande des Ventils tritt das rohe Gas durch das Rohr *A* ein, es gelangt durch das Rohr 1 in den Reinigungskasten I, durchstreicht dort die sämmtlichen Kalkschichten, geht durch 2 ins Ventil zurück, von da durch 3 in den Reiniger II, dann durch 4 und 5 in den Reiniger III, durch 6 und 7 nach IV und endlich, nachdem es den ganzen Weg zurückgelegt hat, durch 8 wieder zum letzten Mal ins Ventil, von wo es durch *B* seinen Weg zu den übrigen Theilen der Apparate findet. Sind die sämmtlichen Reiniger mit frischem Kalk gefüllt, so läßt man das Ventil in derselben Stellung, bis eine Probe des Gases, die man aus einem Probirhahne des Kastens IV strömen läßt, ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier schwach bräunlich färbt, zum Beweise, daß Schwefelwasserstoff unabsorbirt durch den Apparat geht. Dann beschickt man den Kasten, welcher am meisten Schwefelwasserstoff aufgenommen hat, also in diesem Falle I, mit frischem Kalk. Um dies thun zu können, ohne einen Verlust an Gas zu haben und ohne Explosionen befürchten zu müssen, sperrt man den betreffenden

Fig. 1217.



Kasten von der Circulation des Gases aus, indem man die Trommel des Ventils hebt und sie so weit dreht, daß die Abtheilung, in welcher bislang die Röhre 1 befindlich war, über 4 greift. Die sämmtlichen Kästen, mit Ausnahme von II, sind dann ausgeschaltet, indem das Gas, durch *A* einströmend, seinen Weg durch 4 nach II nimmt und durch 3 ins Ventil zurück und von da durch *B* abgeleitet wird. Während der Zeit wird der Kasten I geöffnet, die gebrauchten Horden herausgenommen und möglichst rasch durch frische ersetzt. Sobald dies geschehen ist und der Deckel des Kalkreinigers durch seinen hydraulischen Verschluß wieder gesichert worden, hebt man die Ventiltrommel wieder und bringt die Abtheilung, welche 4 umfaßt, über die Röhre 3, wodurch das Gas dann von *A* durch 3 nach II, durch 4 und 5 nach III, durch 6 und 7 nach IV, durch 8 und 1 nach I und durch 2 und *B* abgeleitet wird. Auf diese Weise wird das Gas möglichst vollständig gereinigt, indem es immer zuletzt mit verhältnißmäßig wenig gebrauchtem Kalk in Berührung kommt, und zu gleicher Zeit wird der Kalk vollständig ausgenutzt, indem der, welcher schon am meisten Schwefelwasserstoff aufgenommen hat, dazu dient, das noch rohe Gas zu reinigen; der folgende Kasten ist weniger ausgenutzt und daher für das Gas ein kräftigerer Reiniger, der dritte noch mehr, während der vierte fast ganz reiner Kalk ist. Der einzige Uebelstand, der an dem Ventil, wie es in unserer Zeichnung gegeben ist, haftet, ist der, daß man gezwungen ist, das Gas während der Zeit, wo der zu entleerende Kasten ausgeschaltet ist, nur durch einen Reiniger gehen zu lassen, indem die Abtheilungen der Trommel stets drei Kästen gleichzeitig ausschalten. Die Erneuerung der Kalkschichten kann aber so rasch geschehen, daß der Reinigung des Gases kaum Abbruch

---

*) Willway's Gashahn im Polyt. Centralbl. 1858, S. 934; Cockey's Gasventil in Dingler's Journ. 150, 18.

dadurch geschieht. Man kann indessen auch die Abtheilungen der Trommel so construiren, daß man beliebig einen oder zwei Kästen ausschalten kann, während das Gas dann durch drei oder zwei Kästen passirt.

Die Quantität des Kalks, welcher zur Reinigung einer gegebenen Menge Gas erforderlich ist, richtet sich hauptsächlich nach der Reinheit des Kalks und nach der Qualität der Kohlen, weil schwefelreiche Kohlen bei der Destillation viel Schwefelwasserstoff liefern, während solche, die nur wenig Schwefelkies enthalten, ein reineres Gas produciren. Die Erfahrung ist darin der beste Lehrmeister. Bei Anwendung von neuen Sorten von Kohlen muß der Aufseher häufig das Gas mit Bleizuckerpapier prüfen, und sobald dieses am letzten Kasten die geringste Andeutung von Schwefelwasserstoff giebt, sofort einen frisch beschickten Kasten einschalten. Zur Prüfung des Gases ist an jedem Reinigungsapparat ein Probirhahn angebracht.

Bei englischen Kohlen rechnet man auf 1000 Cubikfuß Gas etwa 5 Pfd. ($\frac{1}{6}$ Cubikfuß) ungelöschten Kalk, dessen Volum sich beim Löschen aufs Doppelte vermehrt, sowie auf 1000 Cubikfuß, die man durch einen Apparat in 24 Stunden reinigen will, 1 Quadratfuß Hordenfläche. Die Anzahl der Lagen beträgt gewöhnlich in Deutschland vier bis sechs von 2 bis 3 Zoll Dicke; je mehr Lagen, desto dünner nimmt man sie, dagegen können sie bei Anwendung eines Exhaustors dicker (3 Zoll) sein.

Man rechnet in Betreff der Größe der Apparate wohl für westphälische Kohlen bei

3 Rostlagen	1 Quadratfuß	Querschnitt	auf	2000	Cubikfuß	Prod.	in 24	Stunden,
4 „	„	„	„	2500	„	„	„ „	„
5 „	„	„	„	3000	„	„	„ „	„
6 „	„	„	„	3500	„	„	„ „	„

bei Saarbrücker Kohlen das $1\frac{1}{2}$-fache und bei sächsischen das Doppelte dieses Querschnittes für gleiche Production. Gewöhnlich haben die Reiniger 12 Fuß im Gevierte, sind aber zuweilen in großen Anstalten oblong bei 18 bis 36 Fuß Länge und 20 Fuß Breite.

Frankland empfiehlt, dem Kalk etwas calcinirtes Glaubersalz zuzusetzen, wobei schwefelsaurer Kalk entsteht und das frei gewordene Natron den Schwefel aus dem Gase vollständiger aufnimmt. Das Natriumsulfhydrat kann man auslaugen und die Lauge durch Eindampfen und Calciniren des Rückstandes wieder in Glaubersalz verwandeln.

2) Schwefelsäure. Da Kalk das Ammoniak nicht aus dem Leuchtgase hinreichend fortschafft, so hat hierfür d'Arcet schon 1816 verdünnte Schwefelsäure empfohlen, welche in neuerer Zeit von Marriot und Sugden (Dingler's Journ. 145, 237) in der Weise zur Anwendung gekommen ist, daß man 100 Th. Sägespäne mit 168 Th. Schwefelsäure von 1,425 spec. Gew. auf etwa 120° erhitzt und die kohlige Masse in Kästen auf Horden bringt. Wie bereits (S. 1512) bemerkt, wirkt die Schwefelsäure auf andere Substanzen, außer Ammoniak und seinen Salzen (z. B. Schwefelammonium), nur wenig ein und dient deshalb hier und dort zum Waschen des Gases vor dem eigentlichen Reinigen. Dieses Verfahren ist indeß nur anwendbar, wenn nachher zum Reinigen eine Base (Kalk, Eisenoxyd ꝛc.) genommen wird, nicht aber, wenn man ein Salz (Kalksalz, Laming'sches Pulver) anwendet.

3) Aetzammoniak, von Lowe, Laming, Leigh (Polyt. Centralbl. 1859, S. 1757; 1860, S. 310) empfohlen und durch Behandeln von Gaswasser mit Aetzkalk dargestellt, bildet mit Schwefelwasserstoff Schwefelammon und dieses nimmt Schwefelkohlenstoff auf (S. 1512). Durch wiederholte Anwendung concentrirt sich darin der Gasgehalt. Letheby und Anderson (Dingler's Journ. 178, 166) leiten das Gas durch eine 7 Meter hohe Kohksſäule, durch welche Gaswasser rieselt.

4) Gips besitzt die Eigenschaft, sich mit kohlensaurem Ammoniak langsam in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak umzusetzen, weshalb derselbe auf verschiedenen Werken Englands (1841), Frankreichs und Belgiens eingeführt wurde. Man mengt gemahlenen natürlichen Gips, calcinirten Gaskalk oder alten gemahlenen, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure benetzten Gipsmörtel mit Kohlen- oder Kohkslösche und bringt das Gemenge angefeuchtet auf Horden in den Kalkreiniger. 1 Ctnr. Gips reinigt etwa 40- bis 50000 Ctnr. Gas unter Bildung von 0,6 Ctnr. schwefelsaurem Ammoniak. Wegen Langsamkeit der Absorption müssen mehrere Reiniger hinter einander angebracht werden. Chlorcalcium ist wirksamer als Gips.

5) Schwere Metalloxyde oder Metallsalze. Die unvollständige Reinigung des Leuchtgases durch die vorhergehenden Reagentien führte auf die Anwendung von Metallsalzen, deren Radical den Schwefel, deren Säure das Ammoniak aufnehmen soll, während zur Entfernung der Kohlensäure noch eine nachfolgende Behandlung mit Kalk nöthig wird. Als solche metallischen Reinigungsmittel wurden empfohlen:

1835 von Houzeau-Muiron durch Verwitterung von Schwefelkiesen dargestellter Eisenvitriol; 1835 von Philipps Eisenoxyd; von Mallet (Dingler's Journ. 82, 342; 86, 38; 89, 192) Eisenchlorür, schwefelsaures Eisenoxydul oder manganchlorürhaltige Rückstände von der Chlorbereitung, mehrfach in Gaswerken eingeführt von Dumas 1841, von Payen 1851 sehr empfohlen; von Croll (Dingler's Journ. 93, 397; 95, 279) 1840 Manganchlorür und schwefelsaures Manganoxydul, Eisenchlorid, Schwefel- und Salzsäure zur Entfernung von Ammoniak, und Mangan-, Eisen- und Zinkoxyd zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs; nach Penot (Dingler's Journ. 80, 189) und Cormack schwefelsaures Bleioxyd der Kattunfabriken, nach Losh mit Kohksklein gemengtes Chlorblei. Von der erfolgreichsten Bedeutung war das 1847 von Laming (Dingler's Journ. 155, 34) vorgeschlagene Gasreinigungsmittel, eine Mischung von Eisenchlorür mit Aetzkalk oder Kreide, dann Manganoxydhydrat, durch Fällen von Manganoxydulhydrat und

Aussetzen an die Luft erhalten, zuletzt und am häufigsten angewendet ein Gemenge von Eisenoxyd mit einem Kalksalz. Hills (Dingler's Journ. 158, 265) wendet mit schwachen Säuren befeuchtete gußeiserne Bohr- und Drehspäne an, welche bereits von Evans und Kellner (Dingler's Journ. 153, 463) nach dem Aussetzen an die Luft behuf des Rostens empfohlen worden. — Statt des künstlichen Eisenoxyds sind auch Eisensteine zur Anwendung gekommen. Spencer (Polyt. Centralbl. 1858, S. 1452) empfiehlt rohen und gerösteten Spatheisenstein, Howitz (Polyt. Centralbl. 1863, S. 74) ein Gemenge von Raseneisenstein mit erschöpfter Eichenlohe. — Neuerdings wendet Leslie mit Kupfervitriollösung getränkte Hobel- oder Sägespäne an.

Von allen diesen Mitteln haben sich einen dauernden Eingang verschafft das Laming'sche und Raseneisensteine.

a) Laming'sches Gasreinigungsmittel. Dasselbe, ein Gemenge von Eisenoxyd und Kalksalzen, zeichnet sich außer durch seine kräftige Wirkung noch besonders dadurch aus, daß es nach dem Gebrauch immer wieder verwendbar (regenerirt) wird, wenn man es der Luft aussetzt.

Zur Bereitung der Masse mengt man gleiche Theile zu Staub gelöschten, gesiebten Kalk und Sägespäne, löst auf je 1 Pfd. Kalk 1 Pfd. Eisenvitriol in Wasser, begießt immer kleine Partien des innigen Gemenges mit Eisenvitriollösung aus einer Gießkanne, arbeitet gut durch und läßt die Masse, wenn sie ganz verarbeitet ist, an der Luft liegen. Hat sie nach 24 Stunden eine braune Farbe angenommen, so ist sie zur Benutzung gut und besteht aus einem Gemenge von Eisenoxydhydrat, Kalkhydrat und schwefelsaurem Kalk. Hat man statt des Eisenvitriols 2 Pfd. trocknes Eisenchlorid genommen, so entsteht Chlorcalcium, welches aber nach der ersten Regeneration unter Abscheidung einer kleinen Menge Chlorammonium in schwefelsauren Kalk übergeht.

Die Wirkung des Gemenges auf das Leuchtgas besteht nun darin, daß das Eisenoxyd unter Abscheidung von Schwefel durch Schwefelwasserstoff zu Oxydul reducirt wird, welches mit einem anderen Theil desselben, sowie mit Schwefelammonium Schwefeleisen giebt. Das aus letzterem frei gewordene Ammoniak tritt mit Kohlensäure zu kohlensaurem Ammoniak zusammen, welches sich mit dem schwefelsauren Kalk in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak umsetzt. Der Aetzkalk nimmt schweflige Säure, Kohlensäure, Cyan ꝛc. auf, wonach die Masse nach der Erschöpfung im Wesentlichen aus Schwefeleisen und kohlensaurem Kalk neben schwefelsaurem Ammoniak besteht. Wird die erschöpfte Masse dem Luftzutritt ausgesetzt, so geht das Schwefeleisen unter Schwefelabscheidung in schwefelsaures Eisenoxydul über, und dieses setzt sich mit dem kohlensauren Kalk unter Entweichen von Kohlensäure in schwefelsauren Kalk und Eisenoxydulhydrat um, welches letztere sich rasch zu Oxydhydrat oxydirt, so daß man neben freiem Schwefel und geringen Mengen von schwefelsaurem Ammoniak die ursprüngliche Masse, Eisenoxydhydrat und schwefelsauren Kalk, wieder erzeugt hat. Gewöhnlich nimmt man an, daß die erschöpfte Laming'sche Masse Anderthalb-Schwefeleisen enthält und beim Regeneriren unter Eisenvitriolbildung den dritten Theil des Schwefelgehaltes ausscheidet. Wagner (Dingler's Journ. 185, 315) hat jedoch nachgewiesen, daß unter Abscheidung des ganzen Schwefelgehaltes gleich Eisenoxyd entsteht ($Fe_2S_3 + O_3 = Fe_2O_3 + 3S$). Damit die Masse sich beim Regeneriren nicht erhitzt und wegen Einwirkung des Aetzkalks aufs schwefelsaure Ammoniak unter Ammoniakentwicklung nicht unbrauchbarer wird, darf man dieselbe sich nicht bis aufs Aeußerste erschöpfen lassen und muß sie nicht zu hoch aufstürzen. Hills (Dingler's Journ. 158, 265) hat einen zweckmäßigen Regenerationsapparat angegeben.

Wenngleich die Masse bei öfterer Regeneration monate-, ja jahrelange Dauer (nach Jahn bis 9 Jahre) zeigt, so nimmt sie doch allmälig in ihrer Wirksamkeit ab, was seinen Grund darin hat, daß der Eisengehalt durch den immer mehr und mehr sich ausscheidenden Schwefelgehalt herabgedrückt und von anderen Substanzen, z. B. Cyan, in Verbindungen verwandelt wird, die sich an der Luft nicht zersetzen. Auch wird die Masse allmälig mit einer theerigen, schmierigen Hülle überzogen, welche die innige Berührung mit dem Gase verhindert. Die Bindung von Kohlensäure wird verringert durch eine Verminderung der Oberfläche, indem sich die Masse durch den entstandenen Gips zu Kugeln ballt, was man durch zeitweiliges Sieben und Walzen umgeht. Der Ammoniakgehalt reichert sich immer mehr an.

Pettenkofer fand in einem Material, welches in der Münchener Anstalt über 100 Mal regenerirt war, 37,3 Proc. Schwefel und Phipson in der einige Zeit an der Luft abgelagerten Masse:

Schwefel	60,00
Wasser	14,00
Organische Stoffe, in Alkohol unlöslich	3,00
Organische Stoffe, in Alkohol löslich, Schwefelcyancalcium, Chlorammonium, Kohlenwasserstoffe ꝛc.	1,50
Sand und Thon	8,00
Kohlensauren Kalk, Eisenoxyd ꝛc.	13,50
	100,00

Die nachstehenden Analysen eines zwei Mal (a), eines längere Zeit gebrauchten (b u. c) und eines fast unbrauchbar gewordenen Materials (d) nach Schwarz (Wagner's Technol. 5, 285) weisen die allmälige Zunahme der Cyanverbindungen und des Ammoniaks, sowie eine Abnahme des Eisenoxyds nach:

	a.	b.	c.	d.
Feuchtigkeit	31,50	28,10	22,45	20,50
Eisenoxyd	14,13	11,56	7,96	7,90
Berlinerblau	Spur	0,146	2,81	2,33
Schwefelcyancalcium	0,130	0,320	3,13	4,17
Schwefelsaures Ammoniak	0,126	0,442	0,449	0,70

Die Laming'sche Masse hat vor allen anderen, namentlich vor Kalk wesentliche Vortheile. Dieselbe kann nach dem Erschöpfen wieder regenerirt und endlich anderweit benutzt werden. Nach Unruh's Erfahrungen in Magdeburg geht die Reinigung von Schwefelwasserstoff so vollständig von Statten, daß man

nicht die geringste Spur durch's empfindlichste Reagens nachweisen kann, auch der Kohlensäuregehalt des gereinigten Gases ist verschwindend klein, die Leuchtkraft nicht schwächer, als bei Kalkreinigung, der Geruch der erschöpften Masse unbedeutend, dieselbe schmilzt und schmiert nicht, ist 3 bis 4 Mal wohlfeiler als Kalk, gestattet dem Gas leichteren Durchgang, so daß man dieselbe auf den Rosten 1 Fuß hoch aufstürzen und in Folge dessen bei weniger Rostlagen mit einer etwas geringeren Rostfläche ausreichen kann (etwa $^3/_4$ Quadratfuß pro 1000 Cubikfuß Gas). Sind die Reinigungsapparate groß genug, so braucht man nach Schilling zur Reinigung von 1000 Cubikfuß Gas $^1/_2$ bis 1 Cubikfuß Laming'scher Masse, nach anderen Angaben bis 3 Cubikfuß. Ochsenhausen rechnet auf 1 Cubikfuß Masse 2- bis 3000 Cubikfuß Gas und nach v. Unruh ließen sich in einem Kasten mit 545 Pfd. Masse 25- bis 30000 Cubikfuß Gas reinigen.

Um die Kohlensäure völlig zu entfernen, welche beim Aelterwerden der Masse weniger vollständig weggeschafft wird (Reichmann fand in einem Gase $^3/_4$ bis $^1/_2$ Proc.), läßt man zweckmäßig in den Reinigern auf die Laming'sche Masse noch einige Schichten Kalk auf den Horden folgen oder das Gas durch einen besonderen Kalkreiniger gehen. Ein zeitweiliges Auslaugen der Ammoniaksalze in einem Faß mit Losboden erhöht die Dauer der Wirkung und die zuletzt erschöpfte Masse kann man noch zur Schwefelgewinnung anwenden. Hills nimmt bei Lieferung frischer Masse die erschöpfte alte mit bis 40 Proc. Schwefel zurück und röstet das Gemenge in einem besonders patentirten Ofen zur Gewinnung von schwefliger Säure behuf Schwefelsäuredarstellung und Eisenoxyd zur neuen Entschwefelung. Aus einer großen Schwefelsäurefabrik Londons wurden 1861 an 43600 Ctnr. schwefelhaltiger Masse verkauft, wovon 1 Tonne $1^1/_4$ Tonne englischer Schwefelsäure gab.

Firle (Polyt. Centralbl. 1861, S. 811) hat im Breslauer Gaswerke die Wirkung der Gasreinigung näher verfolgt und nachstehende Resultate erhalten:

	a.	b.	c.	d.	e.
Wasserstoffgas	37,97	37,97	37,97	37,97	37,97
Grubengas	39,78	38,81	38,78	40,29	39,37
Kohlenoxyd	7,21	7,15	7,11	3,93	3,97
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,19	4,66	4,46	4,66	4,29
Stickstoff	4,81	4,99	6,89	7,86	9,99
Sauerstoff	0,31	0,47	0,15	0,48	0,61
Kohlensäure	3,72	3,87	3,39	3,33	0,41
Schwefelwasserstoff	1,06	1,47	0,56	0,36	0,00
Ammoniak	0,95	0,54	0,00	0,00	0,00
Volumina	100,00	99,93	99,01	98,88	96,61

a) Gase nach dem Austritt aus dem Röhrencondensator. b) Gase nach dem Austritt aus dem Kohkscondensator. c) Gase nach dem Austritt aus der Waschmaschine. d) Gase nach dem Austritt aus dem Laming'schen Reiniger. e) völlig gereinigtes Gas nach dem Austritt aus dem Kalkreiniger.

Von 1000 Cubikfuß rohem Gas wurden absorbirt:

	Kohlensäure.	Schwefelwasserstoff.	Ammoniak.	Kohlenoxyd.	Sauerstoff.
Im Kohlencondensator	1	—	5	—	—
In der Waschmaschine	5	10	5	—	3
Im Laming'schen Reiniger	1	2	—	32	—
Im Kalkreiniger	29	3	—	—	—

Von den ursprünglichen 1000 Vol. blieben zuletzt nur noch 914 Vol. übrig.

b) Reinigung mit Raseneisenstein. Dieses Erz ist häufig billiger zu beschaffen als die Laming'sche Masse und regenerirt sich anfangs langsamer, dann aber schneller als diese. Dasselbe wird unter Anderm von der Marienhütte bei Kotzenau in Oberschlesien und in der neuen städtischen Gasanstalt in Berlin (Journ. f. Gasbeleuchtung 1862, S. 336; 1863, S. 270. 385) mit großem Vortheil angewendet. Das Erz wird getrocknet, zerkleint, gesiebt und für sich oder mit Sägespänen gemengt angewendet, wobei es lockerer liegt als die Laming'sche Masse. 1 Pfd. des Gemisches mit $^1/_5$ Sägespänen, in zwei 12 Zoll starken Schichten in den Reiniger gebracht, reinigte anfangs 35, nach der vierten Regeneration 45, nach der sechsten 53, nach der achten 75 und zuletzt 80 Cubikfuß Gas. 1 Ctnr. Erz reinigte nach siebenmaligem Gebrauche 105000 Cubikfuß Gas, wobei sich seine Brauchbarkeit allmälig gesteigert hatte. Auf dem Gaswerke in Hannover wendet man feingemahlenen und mit gebrauchter Lohe und Farbholzrückständen versetzten Raseneisenstein von Lüneburg an, welcher an 24 Mal regenerirt wird.

Cleland (Dingler's Journ. 170, 447) reducirt die Kosten seiner Gasreinigung mit natürlichem Eisenoxyd durch Wiedergewinnung des Schwefels und Ammoniaks aus der erschöpften Masse auf Null. Durch Erhitzen derselben in einer eisernen Retorte auf etwa 600° wird ein Theil des Schwefels überdestillirt, während sich ein anderer mit dem Eisen verbindet. Das keinen Schwefel mehr entwickelnde Material aus der Retorte wird mit Wasser angefeuchtet und der Luft unter öfterem Umstechen, damit keine Selbstentzündung eintritt, ausgesetzt, wobei schwefelsaures Eisenoxyd mit 30 bis 40 Proc. Schwefelsäure entsteht. Man leitet nun Dampf von Ammoniakwasser hindurch, um schwefelsaures Ammoniak zu bilden, welches ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht wird, während der eisenoxydhaltige Rückstand wieder zur Gasreinigung gebraucht wird.

D. Messen und Ansammeln des Leuchtgases in Gasometern und Regulirung des Druckes. — Gasometer. Das von den Unreinigkeiten soweit als thunlich befreite Gas könnte, nachdem es die Exhaustoren verlassen hat, sofort dem Consum übergeben werden, indem man es von dem Ausgangsrohr der Pumpen direct in das Hauptrohr der Röhrenleitung treten ließe. Dieses ist aber nicht möglich, weil der Verbrauch nicht gleichmäßig ist; während der späten Nachtstunden wird wenig Gas verbrannt und während des hellen Tages noch weniger, während bei eintretender Dunkelheit und in den ersten Stunden der Nacht

ein so großer Verbrauch eintritt, daß das während dieser Zeit dargestellte Gas den Anforderungen nicht genügt. Man muß daher während der Nacht und am Tage auf Vorrath arbeiten, damit man am Abend ausreiche. Zum Aufspeichern dieses Vorraths und zur Vertheilung desselben dient ein Apparat, der zwar allgemein, aber fälschlich Gasometer genannt wird. Diese Bezeichnung deutet darauf hin, daß das Gas darin gemessen werde; dieses findet aber durchaus nicht Statt, man sollte daher lieber den unrichtigen Ausdruck mit Gasbehälter oder Gashalter vertauschen.

Der Gashalter ist im Wesentlichen eine in Wasser schwimmende Glocke, welche beim Einströmen des Gases steigt, beim Ausströmen fällt. Ihre Größe richtet sich nach dem Umfange des Betriebes und nach localen Verhältnissen. Bei der Einführung der Gasbeleuchtung hielt man es für gefährlich, große Gashalter anzuwenden, weil man stets Explosionen derselben fürchtete, und zwang die Fabrikanten durch polizeiliche Maßregeln, ihren Gasbehältern keinen 6000 Cubikfuß übersteigenden Inhalt zu geben und sie in starken, massiven Gebäuden einzuschließen, um bei einem Unglücksfalle die benachbarten Wohnungen zu schützen. Jetzt, nachdem man die Ungefährlichkeit der Gasbereitung kennen gelernt hat, sind solche Bestimmungen weggefallen, und damit hat die Größe der Gashalter fast von Jahr zu Jahr zugenommen, indem ein großer Apparat weit billiger herzustellen ist, als so viele kleine, welche zusammengenommen denselben Inhalt haben. In England sind heut zu Tage Gashalter von 250000 Cubikfuß durchaus nicht selten. Mit der Furcht vor Explosionen schwanden auch die Gebäude, in denen man die Gashalter einschloß, und dort, wo man sie jetzt noch anwendet, geschieht es nur, um das Gas und das Wasser im Winter vor allzu großer Kälte zu schützen. In allen Gegenden, wo man keine strengen Winter hat, construirt man die Gashalter jetzt im Freien, so namentlich in England, wo selten große Temperaturerniedrigungen eintreten. In Deutschland ist man dagegen gezwungen, die Gashalter zu überbauen, weil einestheils das Gas bei einer Abkühlung unter 0° viel von seiner Leuchtkraft einbüßt, da die im Gase abgedunsteten Kohlenwasserstoffe bei dieser Temperatur in den flüssigen Zustand zurückkehren, und anderentheils aber auch, weil das Wasser, in welchem die Glocke schwimmt, friert und so die Bewegung des Apparats unterbrechen würde. Zur Vermeidung der Eisbildung, welche beim Spielen der Glocke die Ein- und Ausgangsröhren leicht beschädigen kann, werden freistehende Apparate mit Stroh oder Dünger verpackt oder man legt ein Dampfrohr nahe unter der Oberfläche des Wassers in den Behälter ein. Man hat jedoch an vielen Orten die freien Gasometer mit einem Gebäude umgeben, um sie gegen Sturm und Frost zu schützen.

Der nutzbare Rauminhalt eines Gasbehälters muß mindestens gleich der Hälfte der Consumtion in der längsten Winternacht sein, was dem 2- bis $2^1/_2$-fachen Betrage des aus dem jährlichen Verbrauch berechneten täglichen Durchschnittsbedarfs gleichkommt. Nennt man g den nutzbaren räumlichen Inhalt des Gasbehälters, so hat man

$$g - b = k - \frac{c}{24}\, s, \text{ worin}$$

b der Bestand an Gas, welcher für besondere Fälle stets aufbewahrt werden muß und pro Flamme etwa 3 Cubikfuß beträgt;
k Consum zwischen den beiden Zeiten bei Tage und bei Nacht, wo Consumtion und Production einander gleich sind;
c Consum in 24 Stunden beim stärksten Betriebe;
s Zeit in Stunden, während k consumirt wird.

Die Höhe des Gasbehälters ist am zweckmäßigsten demselben Durchmesser gleich, welchen letzteren man aus dem Inhalte g nach folgender Formel findet:

$$d = \sqrt[3]{\frac{8}{\pi}} = 1{,}3655\ \sqrt[3]{g}.$$

Am gewöhnlichsten beträgt dieser Durchmesser bei mittleren Anstalten 50 bis 100 Fuß, steigt aber bei größeren auf 200 Fuß und darüber (Liverpooler von 230 Fuß). Eine Scala am Gasbehälter giebt den Stand der Glocke und somit den Gasinhalt derselben an.

Fig. 1218 ist ein großer Gashalter englischer Construction (nach Clegg). Er enthält 150000 Cubikfuß bei einem Durchmesser von $87^1/_2$ Fuß und 25 Fuß Höhe. Die Seitenwände *AA* bestehen aus sorgsam zusammengenieteten Eisenblechen von $2^1/_2$ Pfd. pro Quadratfuß, die obere Decke *B* ist Eisenblech von 3 Pfd. pro Quadratfuß.

CC sind T-förmige eiserne Schienen, welche rund um die ganze Glocke laufen und in Entfernungen von je 5 Fuß über einander angebracht sind. Der obere Deckel und die Seitenwände sind durch dreizöllige Winkeleisen, die so gewalzt sind, daß sie der Rundung entsprechen, mit einander verbunden und fest vernietet.

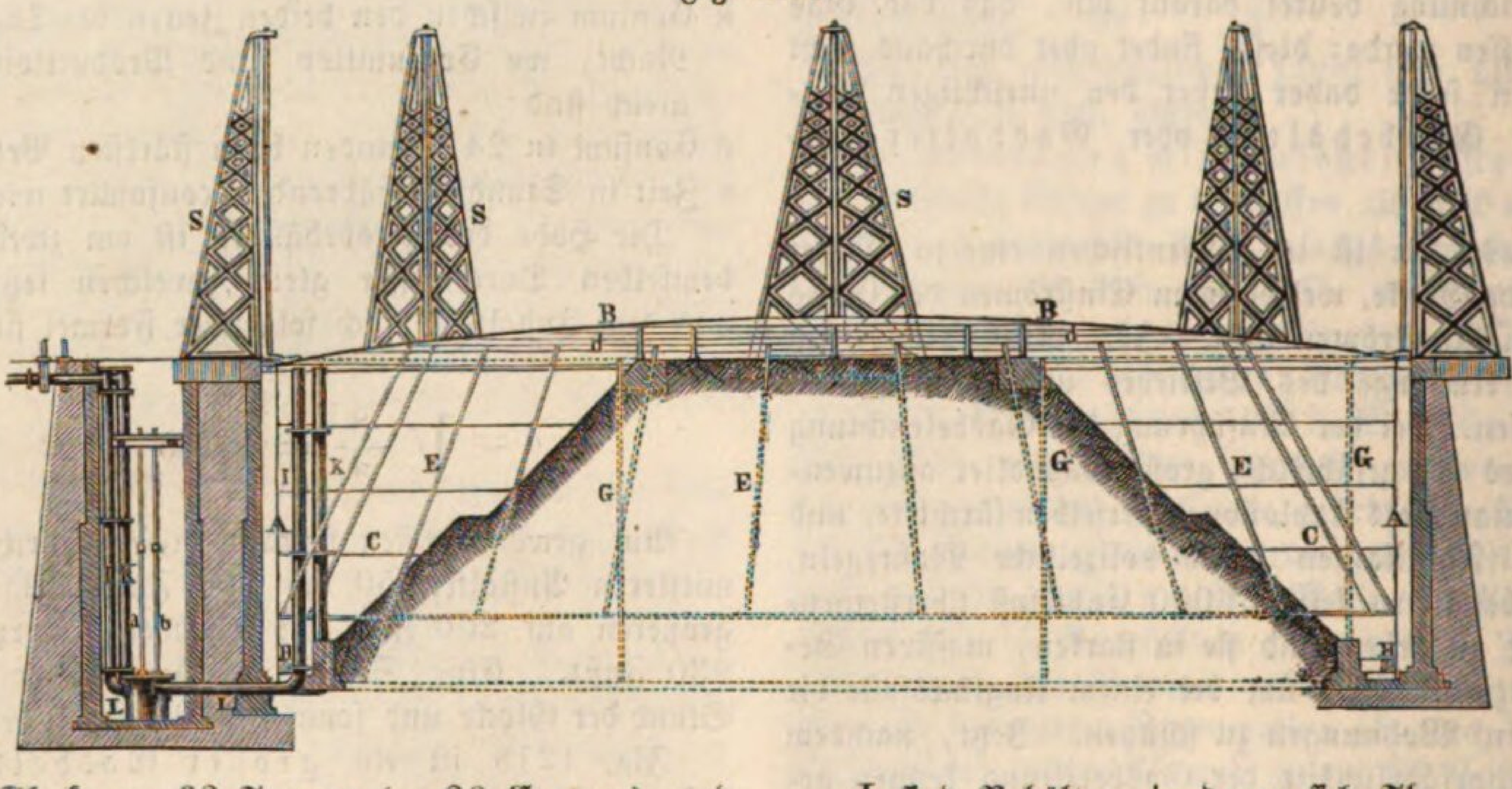
EE sind Stäbe aus gezogenen eisernen Röhren von $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, die dazu dienen, um den Deckel und die Seitenwände mit einander zu verbinden und das Gewicht der Seitenwände, welches sonst nur auf den Rand des Deckels wirken würde, gleichmäßig zu vertheilen.

GG sind verticale eiserne Stangen, die im Boden der Cisterne befestigt sind; sie dienen dazu, die Glocke beim Steigen und Fallen zu leiten. Es sind zu dem Zwecke an den Seitenwänden der Glocken horizontale Stäbe angebracht, deren anderes Ende sich um die Stangen *G* legt. Am oberen Ende von *G*, etwas unter dem Niveau des Wassers, sind die Stangen durch eine Schraubenmutter begrenzt; diese verhindert, daß die Glocke sich über das Wasser erhebt, weil die Stäbe nicht über die durch die Schraubenmutter gebildete Verdickung hinweggleiten können.

Außerhalb des Wassers wird die Glocke durch acht gußeiserne Stützen *S* mit den daran befindlichen Leitstangen gehalten. Um letztere legen sich die Ringe, welche an der Glocke befestigt sind. Die Stützen sind durch starke Schrauben und mit Blei ausgegossene Eisen in dem die Cisterne umgebenden Mauerwerk befestigt.

H ist ein starker hölzerner Ring, der an keinem Gashalter fehlen sollte; er dient dazu, den Zu- und Abfluß des Gases zu reguliren. So lange der Ring im Wasser eingetaucht ist, erleichtert er das Gewicht der Glocke, da das Holz ein geringeres specifisches Gewicht als das Wasser hat, während er als ein Gewicht dient, sobald die Glocke ganz mit Gas gefüllt ist, und der Ring sich daher theilweis außerhalb des Wassers befindet. Das Gas wird dann in einen anderen Behälter treten, dessen Ring sich noch ganz im Wasser befindet und der daher einen geringeren Gegendruck als jener zu überwinden hat. Wenn man z. B. das Ge-

Fig. 1218.



wicht der Glocke zu 32 Tonnen (zu 20 Centner) und den Druck der Glocken auf das Gas zu 2,4 Zoll annimmt; wenn das Gewicht des Ringes im Wasser dann $2\frac{1}{2}$ Tonnen beträgt, so wird der Druck der Glocke auf das Gas, sobald der Ring theilweis außerhalb des Wassers befindlich ist, um so viel vermehrt werden, als die Differenz des Gewichtes des außerhalb des Wassers befindlichen Theiles des Ringes beträgt. Die Druckzunahme wird nahezu 6,4 Zoll betragen, was mehr als hinreichend ist, um das Gas zu veranlassen, in die andere noch im Wasser eingetauchte Glocke zu treten. Der hölzerne Ring wird aus 12 Zoll hohem und 12 Zoll starkem Danziger Holz gefertigt und 3 Zoll hoch über dem unteren Rande der Glocke mit starken Eisen befestigt. Wenn die Glocke dann ihren höchsten Stand erreicht hat und der Ring nur noch 2 Zoll tief im Wasser eintaucht, so bleibt also noch ein Verschluß von 5 Zoll Wasser, der hinreichend ist, um gegen ein Entweichen von Gas zu sichern.

I ist die Gaszuleitungsröhre, sie mündet oberhalb des Wasserniveaus und reicht bis möglichst nahe an den Deckel der Glocke.

K ist die Abflußröhre, welche etwas weiter als *I* ist, diese hat einen Durchmesser von 8 Zoll, jene von 12 Zoll.

L sind Behälter, in denen sich Theer und Wasser, welches sich in *I* und *K* condensirt haben könnte, sammelt, sie werden durch kleine Pumpen, deren Saugröhren mit *a* und *b* bezeichnet sind, entleert.

Die Cisterne, in welcher die Glocke schwimmt, wird aus guten Steinen gemauert und mit Cement gedichtet. Die Außenwände werden mit einer wenigstens zwei Fuß starken Thonschicht umgeben, um sie möglichst wasserdicht zu machen. Bei großen Gashaltern läßt man den inneren Theil des Grundes stehen, wie in unserem Holzschnitt gezeichnet ist; ob dieses aber ausführbar ist, richtet sich natürlich nach der Beschaffenheit des Bodens, in allen Fällen umgiebt man den Berg mit einer Thonschicht und Mauerwerk. Sobald der Boden nicht Festigkeit genug hat, schafft man den ganzen Inhalt der Cisterne heraus und mauert einen flachen oder etwas nach unten gewölbten Grund.

Kleine Gashalter stellt man häufig oberhalb des Erdbodens auf und macht die Cisterne dann von Eisen; dieses ist unumgänglich nöthig, sobald man einen so lockeren Boden hat, daß die Construction eines versenkten gemauerten Reservoirs nicht möglich ist.

Die Dimensionen einiger solcher Gasbehälter ergeben sich aus Nachstehendem:

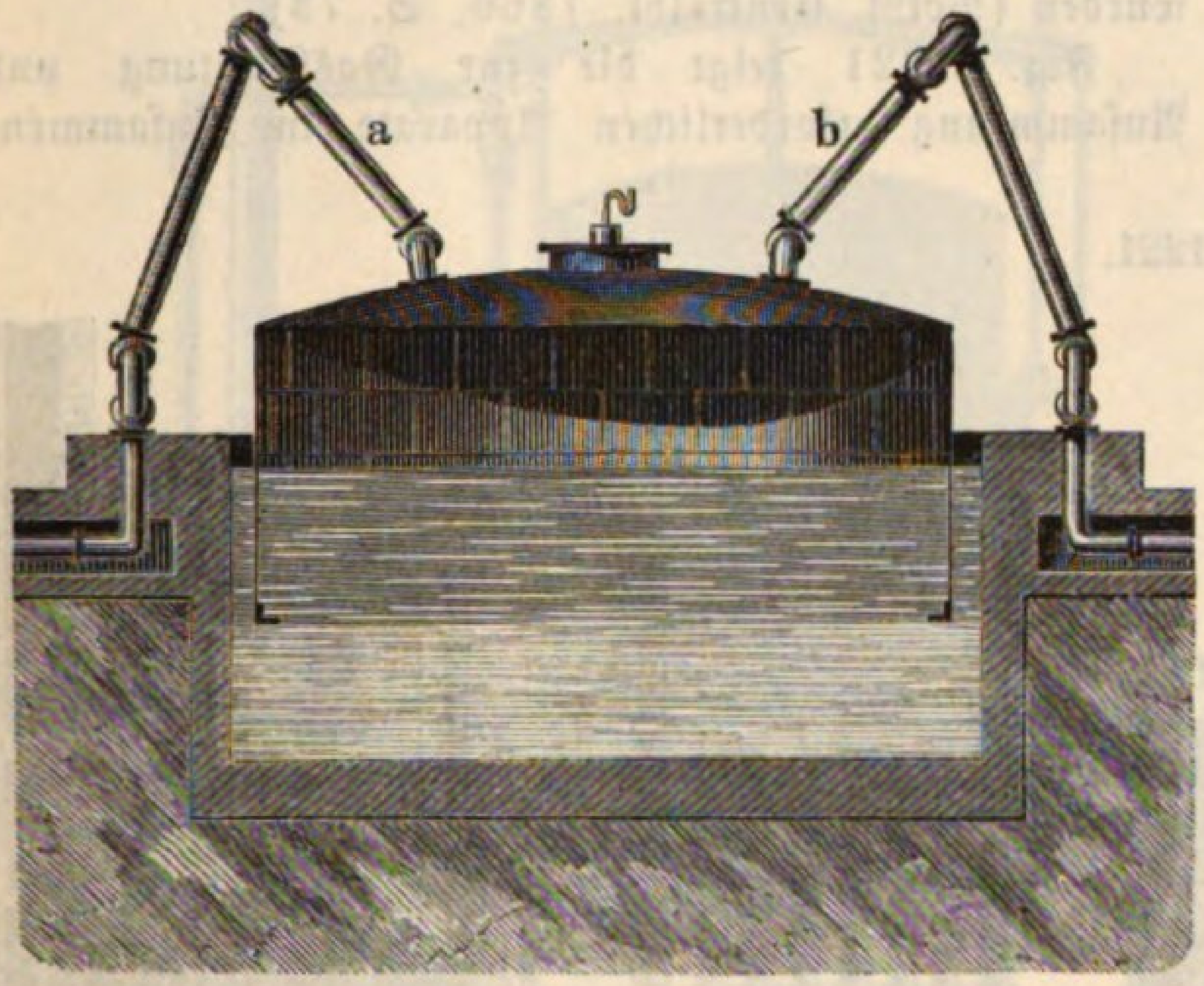
Augsburg	70	Fuß	Durchmesser,	22,4	Fuß	cylindrische	Höhe,	2,4	Fuß	Deckelwölbung,
Hamburg	86	„	„	22	„	„	„	—	„	„
„	100	„	„	22	„	„	„	—	„	„
Stuttgart	92	„	„	23	„	„	„	4	„	„
München	120	„	„	22	„	„	„	$4\frac{1}{2}$	„	„
London (Pancras) ...	146	„	„	55	„	„	„			

Pancras besitzt 11 Stück Gasometer mit 4 Millionen Cubikfuß Inhalt bei $4\frac{1}{2}$ Millionen Cubikfuß täglicher Production.

Wie bereits bemerkt, leiden die Ein- und Ausströmungsöffnungen fürs Gas sehr von einer Eisbildung, verstopfen sich auch zuweilen durch Naphtalin und werden davon weniger gut durch Wasserdampf als durch Ausbürsten gereinigt (S. 1500). Da sich die genann-

ten Röhren nur wenig über dem Wasserspiegel erheben, so können sie sich durch Zufälligkeiten mit Wasser füllen, das Gas abschließen und die Gasflammen plötzlich zum Erlöschen bringen. Um dies zu vermeiden, vermittelt man den Ab- und Zufluß des Gases durch Röhren *a* und *b* (Fig. 1219), die von der oberen

Fig. 1219.



Decke des Gasometers mit den übrigen Röhrenleitungen communiciren (**Pauwel's Gasometer mit gegliederten Röhren**). Man wendet denselben namentlich bei im Freien stehenden Gasometern an, wo durch Stürme heftige Schwankungen des Wasserspiegels eintreten können (Karmarsch, Supplem. zu Prechtl's techn. Encykl. 3, 243).

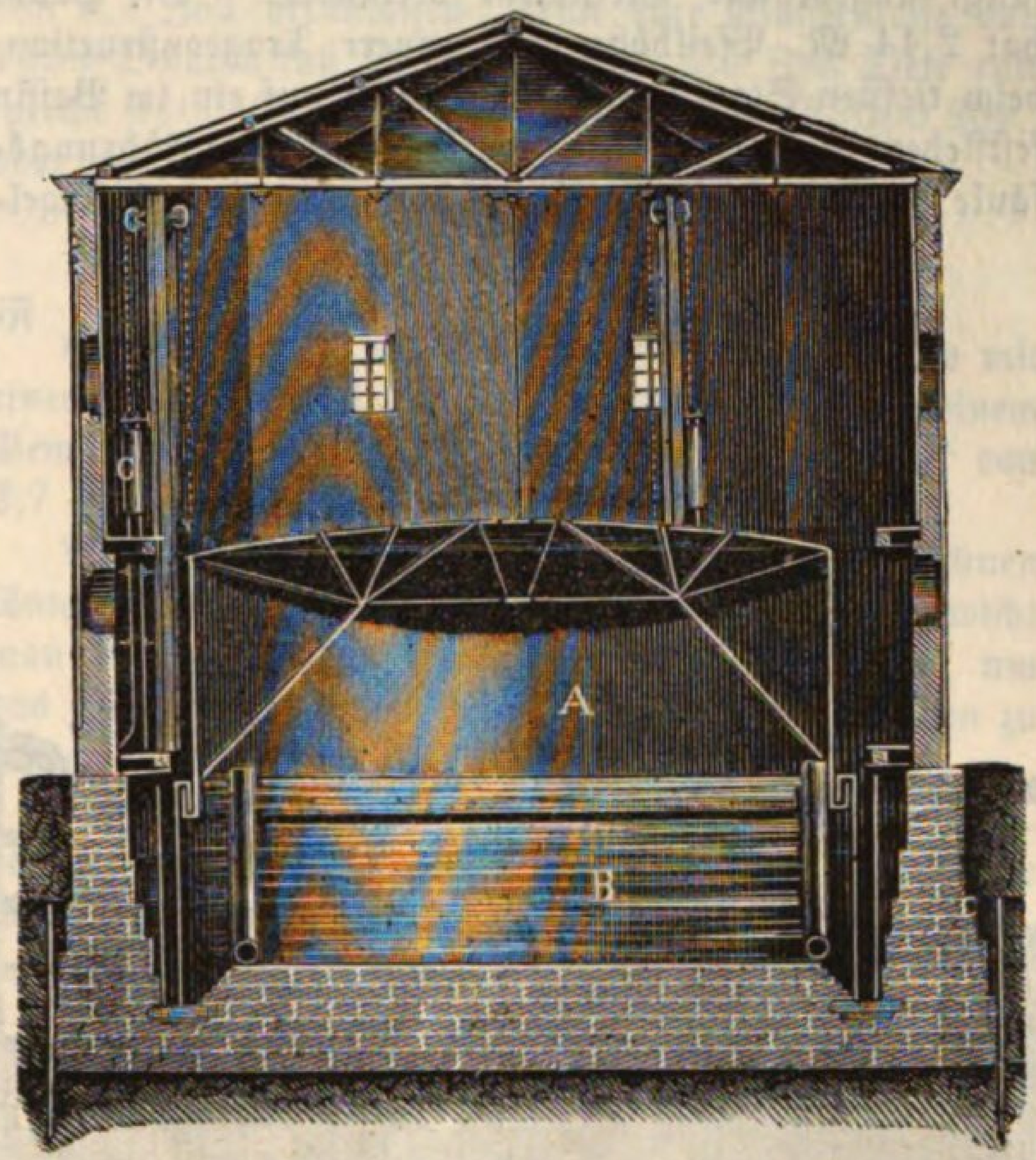
Als Kitt für Gasometer soll sich nach Varrentrapp (Dingler's Journ. 158, 379) das basische Chlorzink sehr eignen.

Durch die Zu- und Abflußröhren communiciren die sämmtlichen Gashalter der Anstalt mit einander, man wird daher am Tage, wo der Verbrauch verhältnißmäßig gering ist, das Gas beliebig in die Behälter einströmen lassen, erst gegen Abend sperrt man den Behälter, welcher am weitesten gefüllt ist, durch Verstellung des Wechselhahnes zwischen den einzelnen Behältern ab. Der Ueberdruck der Exhaustoren und der übrigen Apparate wirkt dann nicht mehr auf den Behälter, das Gas strömt dadurch durch die Abflußröhre aus, während das Gewicht des Gashalters darauf drückt. Es erhält dadurch einen hinreichenden Druck, um durch die entferntesten Röhrenleitungen getrieben zu werden. Ehe es in die Hauptröhre eintritt, passirt es noch durch einen Regulator, von derselben Construction, wie der oben bei den Exhaustoren angeführte, und dieser vermittelt den regelmäßigen Zufluß nach dem Consum.

An solchen Orten, wo der Grund und Boden sehr theuer ist, wo man sich also gezwungen sieht, der Gasanstalt eine möglichst geringe Ausdehnung zu geben, namentlich aber da, wo man wegen sehr niedriger Temperatur im Winter gezwungen ist, die Gasbehälter in Gebäuden aufzustellen, bedient man sich häufig der **teleskopförmigen Apparate**, weil diese bei gleicher Grundfläche ein fast doppelt so großes Volum Gas aufzunehmen vermögen, wie die einfachen Gashalter.

Bei derartigen Apparaten (Fig. 1220) sind die Trommeln durch zwei oder drei in einander geschachtelte teleskopartig in einander schiebbare Blechcylinder *A* ohne

Fig. 1220.



Boden verlängert. Die innere Trommel *A* hat jedesmal einen nach außen umgebogenen unteren Rand, welcher eine Rinne bildet, die, mit Wasser gefüllt, beim Aufsteigen den nach innen umgebogenen Rand der äußeren Trommel *B* aufnimmt, wodurch ein Wasserverschluß entsteht. Wegen des verhältnißmäßig größeren Gewichts der Trommeln bringt man an Ketten Gegengewichte *C* an. Zur Geradführung sind an den Trommeln vier Rollen befestigt, welche an Leitschienen auf und ab gleiten.

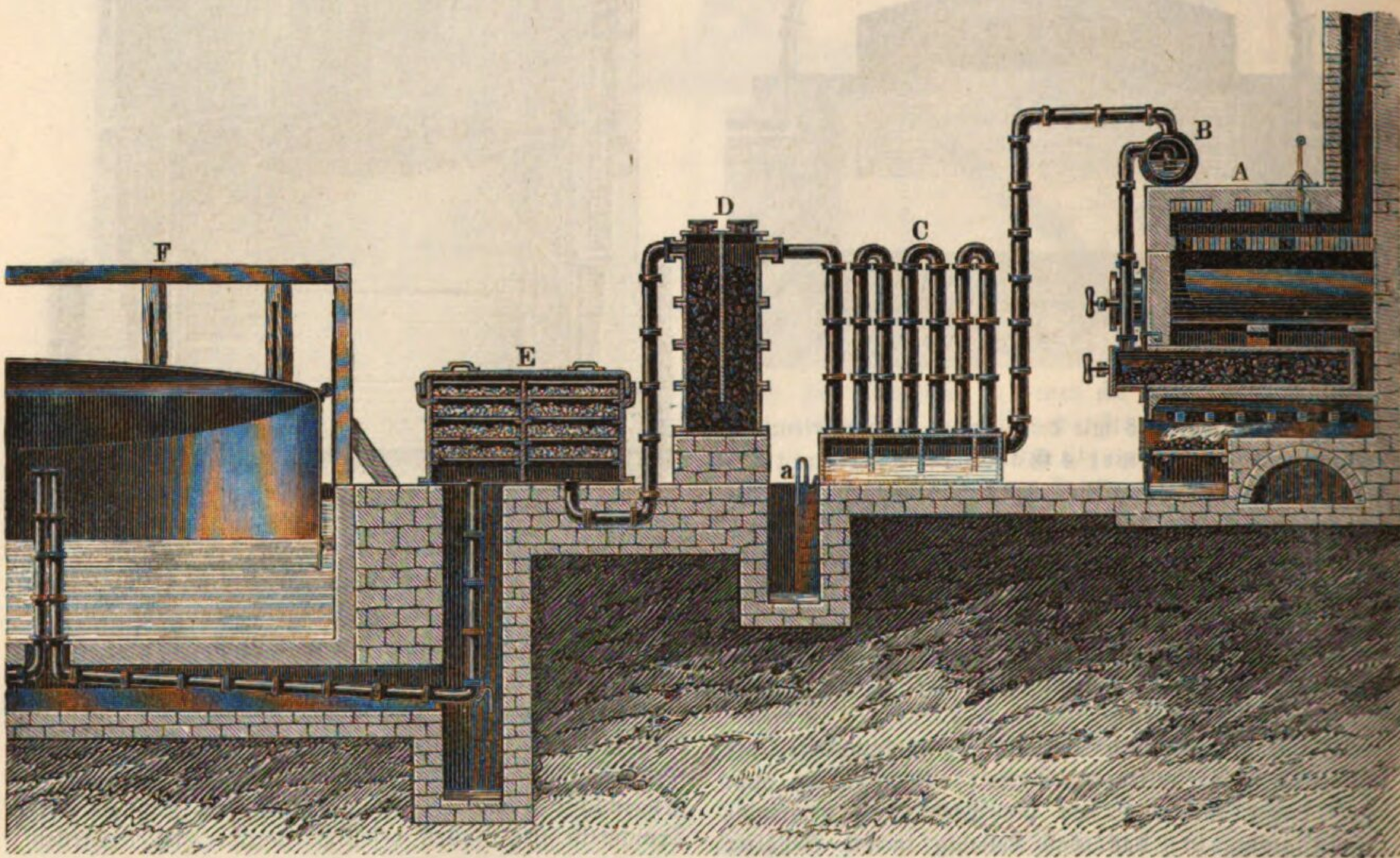
Ein **Berliner** Gasometer (Sellenstraße) hat zwei Glocken, jede von 24 Fuß Höhe, die untere von 130 1/2, die obere von 128 Fuß Weite bei 10 Fuß Deckelwölbung; **London** (Station Hackwordney) 200 Fuß Durchmesser, 80 Fuß Höhe und 2 1/2 Millionen Cubikfuß Inhalt; **London** (Station Fulsam) 200 Fuß Durchmesser und 60 Fuß Höhe. Hackney-Road besitzt 11 Stück Gasometer mit 3,6 Millionen Cubikfuß Inhalt bei 4 1/4 Millionen Cubikfuß täglicher Production; **Hannover** 80 Fuß Durchmesser und 40 Fuß Höhe.

In der Hauptgasfabrik in **Petersburg** hat sich ein **Gasbehälter mit Mittelführung** sehr bewährt. Derselbe ist ein ringförmiger Teleskopbehälter von 39,62 M. und 39,01 M. äußerem Durchmesser und 2 × 7,32 M. Höhe, in der Mitte mit einem an der Haube befestigten Rohre von 4,72 M. Durchmesser und einem in dieses eingreifenden teleskopischen Rohre von 4,11 M. Durchmesser versehen. Das schmiedeeiserne Bassin hat 40,78 M. Durchmesser und 7,47 M. Höhe. Ohne Leitschienen am äußeren Umkreise erhält

die Glocke ihre Führung durch eine mittlere durchbrochene gußeiserne Säule von 2,44 M. Durchmesser, an welcher 8 Stück 3,36 M. diametral von einander entfernte Leitschienen befestigt sind. Die Leitrollen sind sämmtlich ohne Flanschen und die mögliche Drehung des Behälters wird durch eine einzige am äußeren Umfange angebrachte Bleischiene verhindert. Die Haube hat 2,44 M. Pfeilhöhe ohne innere Tragconstruction, beim tiefsten Stande legt sich dieselbe auf ein im Bassin feststehendes Gerüst. Die mittlere gußeiserne Führungssäule dient zugleich als Unterstützungspunkt des Kugeldaches, wodurch die aus Schmiedeeisen bestehende Dachconstruction sehr vereinfacht und leichter geworden ist. Der Apparat bewegt sich mit der größten Gleichmäßigkeit ohne die geringste Seitenbewegung und ohne die geringste Druckvermehrung durch besondere Reibung. Dieses System erlaubt, Gasbehälter in Dimensionen auszuführen, welche für außengeleitete Behälter in Rücksicht auf Sicherheit der Führung bedenklich sein würden (Polyt. Centralbl. 1866, S. 73).

Fig. 1221 zeigt die zur Gasbereitung und Ansammlung erforderlichen Apparate im Zusammen-

Fig. 1221.

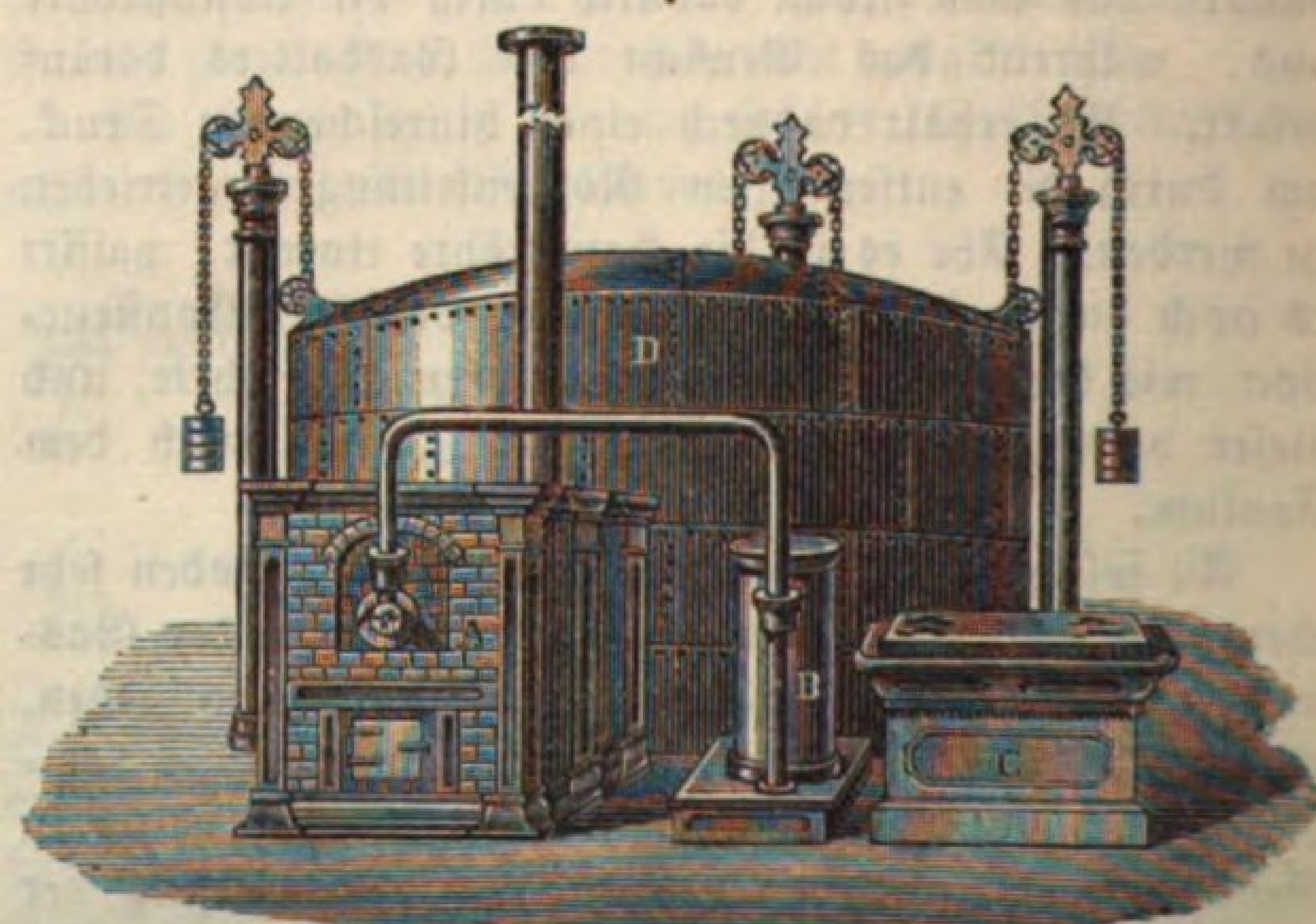


hange. *A* Retortenofen. *B* Vorlage. *C* Condensator mit Abflußröhre *a* für die condensirten Flüssigkeiten. *D* Scrubber. *E* Kalkreiniger. *F* Gasometer.

Gasbeleuchtungsapparate im kleinen Maßstabe*) werden zur Beleuchtung kleiner Städte und Dörfer, Fabriken, Privathäuser, Bahnhöfe, Schiffe, Leuchtthürme 2c. entweder feststehend oder transportabel ausgeführt. Nach Schulz und Sackus (Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 11, 215) kommen bei solchen Apparaten für 10 bis 150 Flammen 1000 Cubikfuß (rheinl.) Gas auf $1\frac{1}{2}$ bis 3 Thlr., je nach Preis und Güte des Rohmaterials. Bei billigen und guten Kohlen stellten sich z. B. die Kosten bei 50 und 150 Flammen auf 1 Thlr. $5\frac{5}{6}$ Sgr. und $2\frac{7}{12}$ Thlr.

Die London Gas Meter Company in London und Osnabrück liefert unter Anderm solche Apparate für einzelne Gebäude (Fig. 1222) und solche transportable

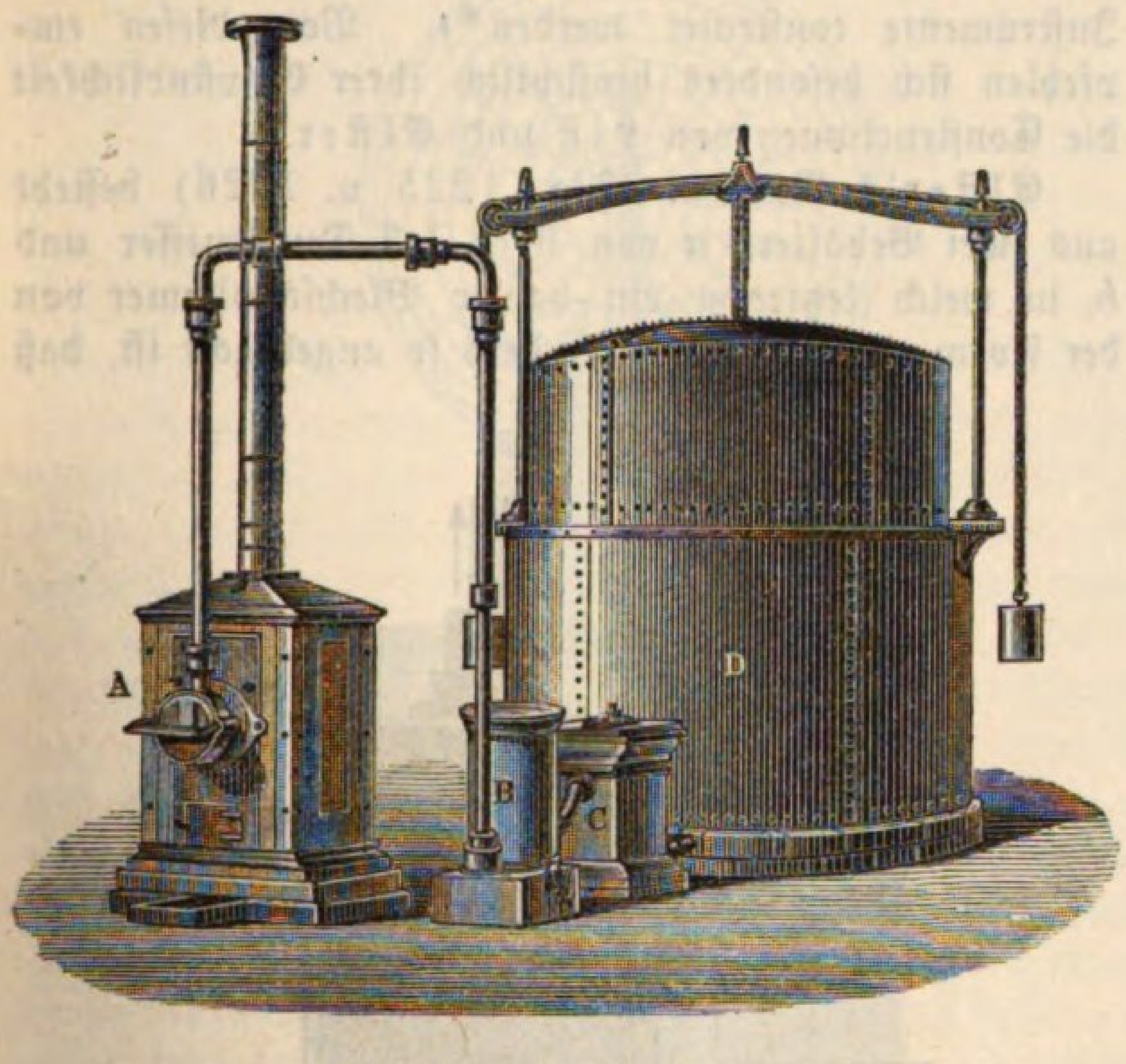
Fig. 1222.



*) Apparat von Bower im Polyt. Centralbl. 1857, S. 481; 1858, S. 253. 1658; 1860, S. 209.

für die Colonien (Fig. 1223). *A* Retortenofen. *B* Condensator. *C* Reiniger. *D* Gasometer (wohl aus vulcanisirtem Kautschuk).

Fig. 1223.



Fabrikations-Gasuhr. Um über die Quantität des erzeugten Gases, sowie über den Betrieb des Gaswerks eine Controle zu haben, mißt man die Menge des Gases vor seinem Eintritt in den Gasometer durch die sogenannte Fabrikations-Gasuhr (Stationsgasmesser) von ähnlicher Einrichtung, wie die später zu beschreibenden Gasuhren in den Häusern zur Controle des Gasconsums, davon nur durch ihre größeren Dimensionen und einige aus ihrem speciellen Zweck hervorgehende Anordnungen unterschieden.

Zum Abschließen der Gasröhren dienen entweder Schieber-, oder später näher zu erwähnende Wasserventile.

Druckmesser. Der Druck, mit welchem das Gas aus dem Gasometer in die Leitungsröhren tritt, ist von wesentlichem Einflusse auf die Menge des durchströmenden Gases und wird regulirt durch das Gewicht der Gasometerglocke, indem diese das Gas mit ihrem ganzen Gewichte belastet, sobald nicht durch eine Contrebalancirung oder absichtliche Beschwerung der Druck entweder verringert oder vermehrt wird. Die einfachste Bezeichnung für die Größe des Drucks bietet die Höhe einer Wassersäule, welche hinreichend ist, um ihm das Gleichgewicht zu halten, und als Maßstab dieser Säule wählt man am häufigsten die englischen Zolle. Schon a priori kann man den Druck berechnen, mit welchem der Gashalter auf das Gas wirken wird, sobald man das Gewicht des Gashalters kennt; nennen wir diesen Druck H, so ist

$$H = \frac{w}{a\,5{,}2}$$

wenn w das Gewicht des Gashalters in Pfunden und a die Oberfläche des innerhalb der Glocke befindlichen Wasserspiegels in Quadratfußen ist; 5,2 ist eine constante Größe, die dem Gewicht einer Wassermasse von 1 Zoll Tiefe und 1 Quadratfuß Oberfläche gleichkommt (1 engl. Cubikfuß Wasser = 62,5 Pfd.).

Bei einem Gashalter von 100 Fuß Durchmesser wird die Oberfläche des Wasserspiegels 7854 Quadratfuß betragen; wenn wir das Gewicht der Glocke zu 225000 Pfd. annehmen, so wird diese einen Druck von 5,5 Zoll veranlassen, denn eine Wassermasse von 7854 Quadratfuß Oberfläche und 5,5 Zoll Tiefe entspricht 3600 Cubikfuß und diese wiegen 225000 Pfd., oder w = 225000, a = 7854, so ist

$$H = \frac{225000}{7854\,.\,5{,}2} = 5{,}5.$$

Ein Gashalter von 36 Fuß Durchmesser, also mit einem Wasserspiegel von 1017 Quadratfuß und einem Gewicht von 14000 Pfd. wird daher einen Druck von 2,7 Zoll ausüben.

Nach diesen Beispielen wird Jeder leicht berechnen können, ein wie großes Gegengewicht oder Uebergewicht man dem Gashalter seiner Anstalt geben müsse, um das Gas unter einem gewissen Drucke ausströmen zu lassen.

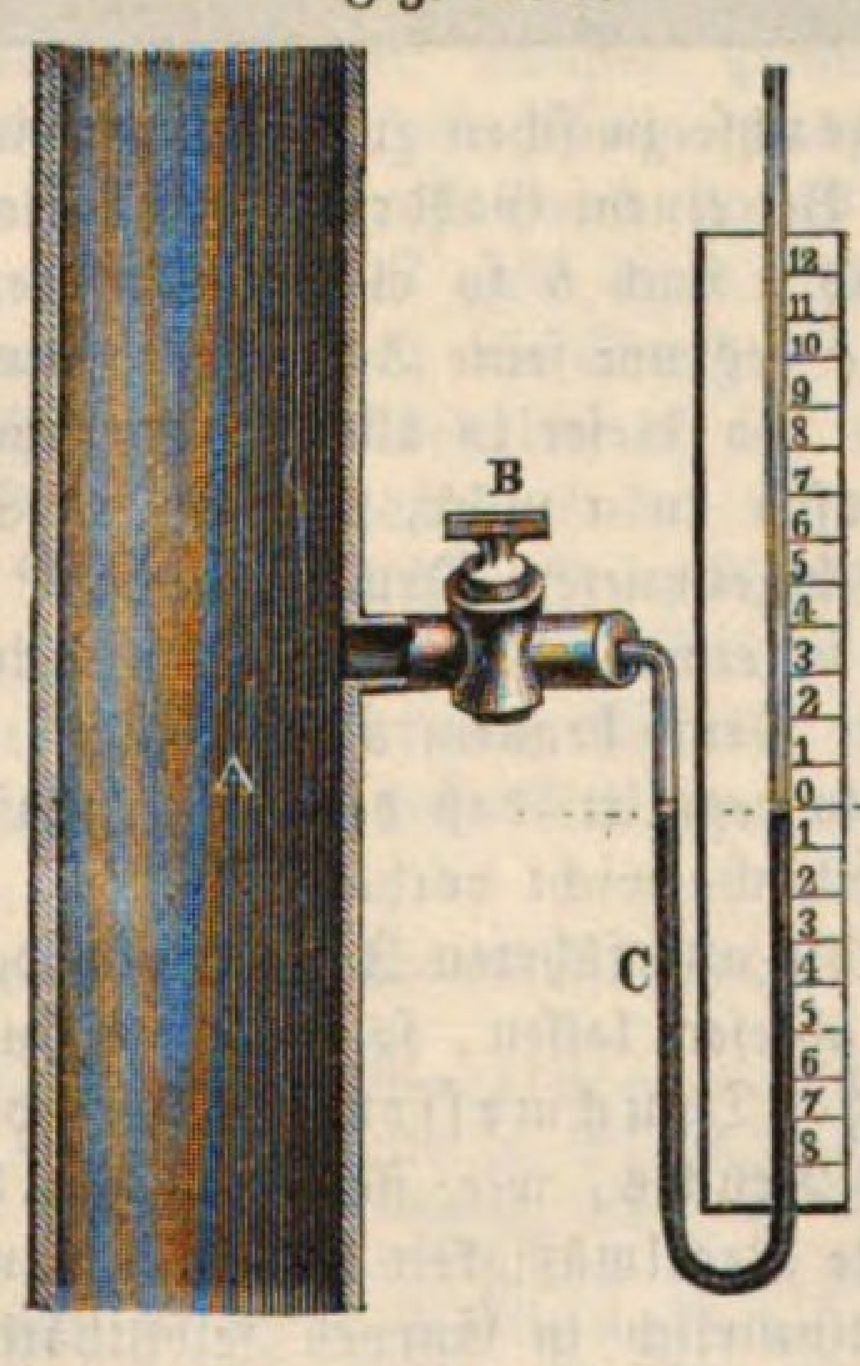
Nach einer anderen Formel ergiebt sich der Druck, den eine Gasbehälterglocke auf das darin befindliche Gas ausübt, wie folgt:

$$p = \frac{0{,}27\,W}{d^2} - \left(\frac{0{,}035\,S\,(H-h)}{d^2 H} + 0{,}009\,h\right), \text{ worin:}$$

W das Gewicht der Glocke in Pfunden,
d der Durchmesser der Glocke in Fuß,
S Gewicht der Seiten der Glocke in Pfunden,
H ganze Höhe der Seiten,
h die Höhe derselben über Wasser,
d die Druckhöhe in Zollen.

Zur directen Bestimmung des Drucks bedient man sich eines Manometers. Es ist in Fig. 1224 dargestellt. *A* ist ein Glasrohr, von welchem

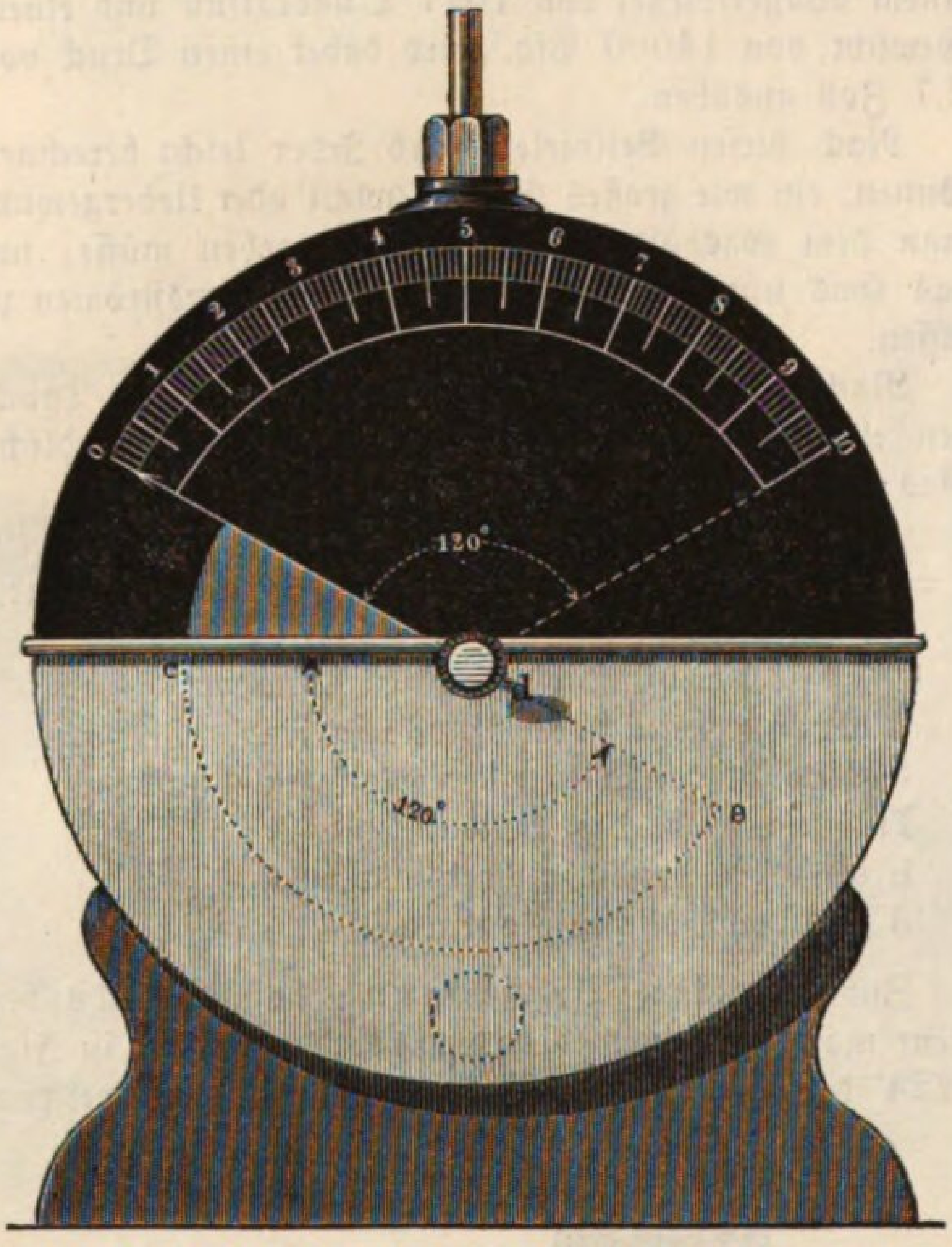
Fig. 1224.



man bestimmen will, unter welchem Drucke das darin vorhandene Gas befindlich ist. *B* ein Hahn, der *A* mit der gebogenen an beiden Enden offenen Gasröhre *C* verbindet. *C* ist so weit mit Wasser gefüllt, daß

dieses, so lange kein Druck auf dasselbe wirkt, gerade bis zum Nullpunkt der Scala D reicht und dann im anderen Schenkel gleich hoch steht, also bis zu der punktirten Linie. Durch den Druck des Gases wird das Wasser so weit in die Höhe getrieben, bis die Wassersäule in dem aufwärts stehenden Schenkel dem Drucke gleichkommt. Da die Scala D in Zolle und deren Bruchtheile graduirt ist, so kann man daran unmittelbar den Druck in Wasserzollen ablesen. Sollte durch irgend einen Zufall eine Contraction des Gases stattfinden, so wird die Wassersäule um ein Entsprechendes unter den Nullpunkt sinken.

Fig. 1225.



seine Drehungsachse zwischen zwei Spitzen im Wasserspiegel liegt. Bei einem Gasdruck von 1 Zoll Wassersäule wird aus a nach b so viel Wasser gepreßt, als der Raum cde des um seine Achse drehbaren Schwimmers beträgt. Da dieser in allen Lagen schwimmt, so steigt das Wasser in a nicht, sondern der Schwimmer dreht sich bei bezeichnetem Druck um 120⁰ und zeigt den Gasdruck in etwa 12-facher Multiplication, so daß man $^1/_{10}$ Linie Druck bequem ablesen kann. Der Wasserstand wird so regulirt, daß der Zeiger auf Null einspielt, wenn Gleichgewicht vorhanden.

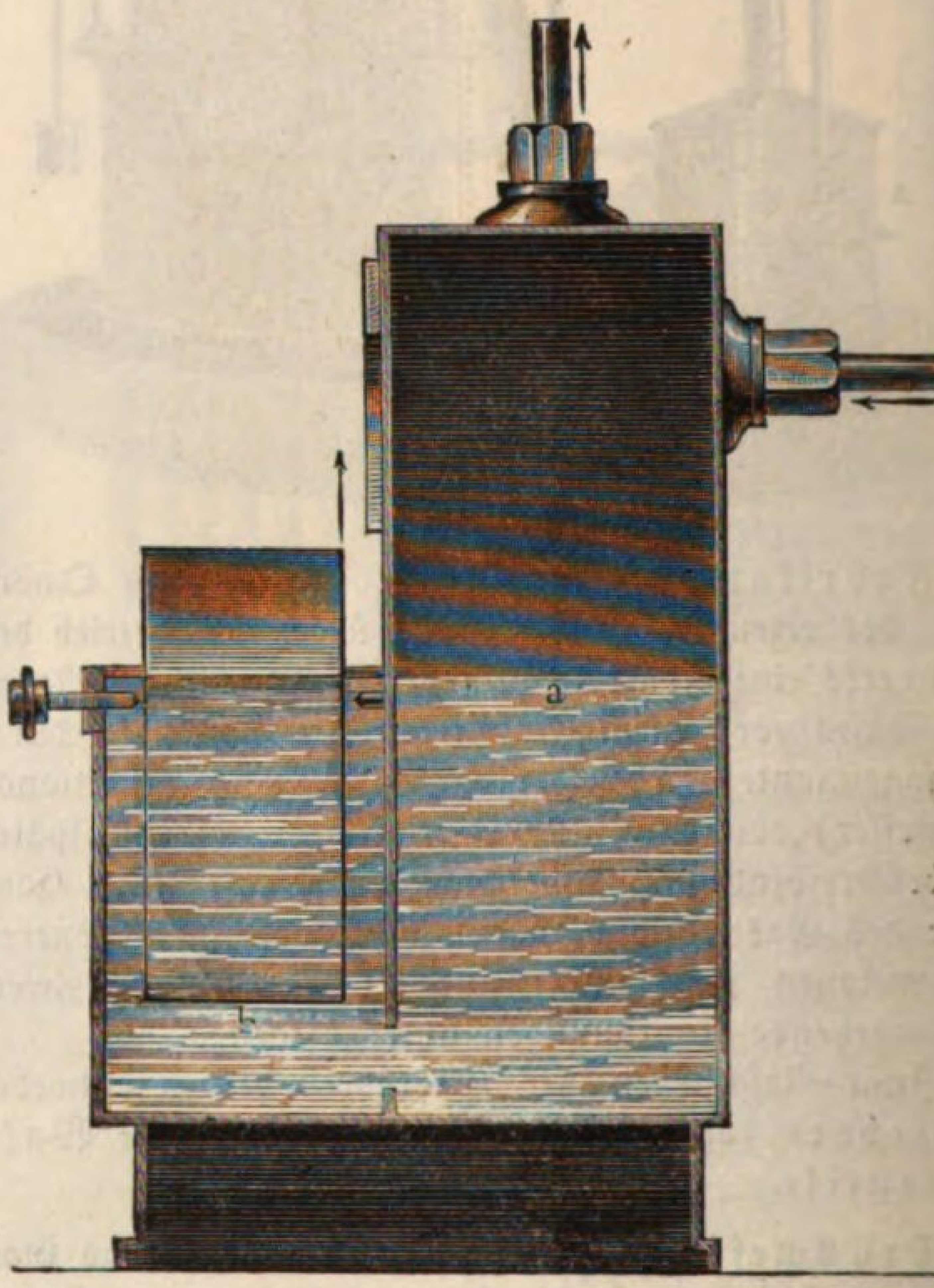
Während die angeführten Instrumente den momentanen Druck ablesen lassen, so giebt es auch **selbstregistrirende Druckmesser**, welche die Veränderungen des Druckes, wie sie im Laufe der Tagesstunden für die Regelmäßigkeit der Flammen nothwendig sind, continuirlich in Curven selbstthätig auf Papier verzeichnen.

Ein derartiger Apparat ist schon 1824 von Crosley construirt und zuerst von Lowe auf der Anstalt der Chartered Gas Company in London angewendet.

Für die Zwecke des gewöhnlichen Betriebes ist ein solches Manometer hinreichend genau; wo es indeß auf eine schärfere Beobachtung ankommt, müssen die Manometer passend modificirt (**multiplicirende Manometer**) oder genauere, auf andere Principien basirte Instrumente construirt werden*). Von diesen empfehlen sich besonders hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit die Constructionen von List und Elster.

Elster's Apparat (Fig. 1225 u. 1226) besteht aus zwei Behältern a von $9^3/_4$ Zoll Durchmesser und b, in welch letzterem ein hohler Blechschwimmer von der Form eines halben Cylinders so angebracht ist, daß

Fig. 1226.

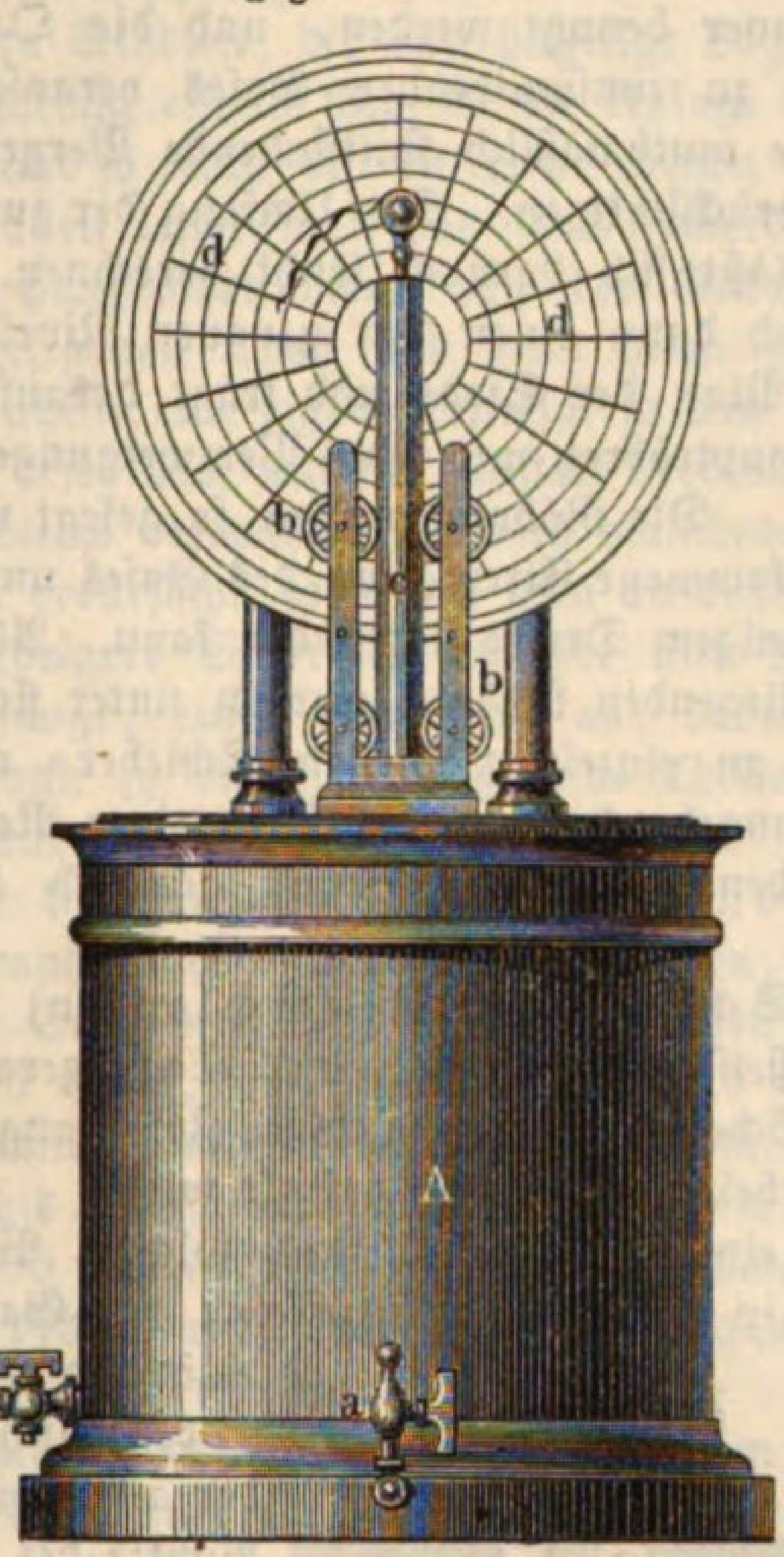


Ein solcher etwas modificirter Apparat von Heeren (Fig. 1227) enthält im unteren cylindrischen Theil A eine in Wasser tauchende Glocke, unter welche durch einen Hahn a Gas eintritt, welches die Glocke hebt. Diese trägt eine zwischen vier Frictionsrollen b geführte Stange c, mit einem Bleistift am oberen Ende, welcher auf der Scheibe d die Druckcurven verzeichnet. Die Scheibe ist mit einer entsprechenden Eintheilung versehen und wird durch eine an der Rückseite sitzende Uhr in 24 Stunden einmal herum bewegt. Die Glocke ist durch einen mantelförmigen Luftkasten so balancirt, daß sie bei Null Druck im Innern bis zu ihrem oberen Rand eintauchend im Wasser schwimmt. Bei eintretendem Gas steigt sie so weit in die Höhe, bis der Gasdruck durch das vermehrte Gewicht der Glocke wieder ausgeglichen wird; es steht dann die Zunahme des Glockengewichts mit der Steigung der Glocke in

*) Druckmesser von Schilling, Elster, Blochmann und List in Schilling's Gasbeleuchtung S. 52. 55. 282. 283; Polyt. Centralbl. 1866, S. 1248.

geradem Verhältniß. Gewicht und Dimensionen der letzteren werden so angeordnet, daß man für jede Druckzunahme eine größere oder geringere Steigung, somit

Fig. 1227.



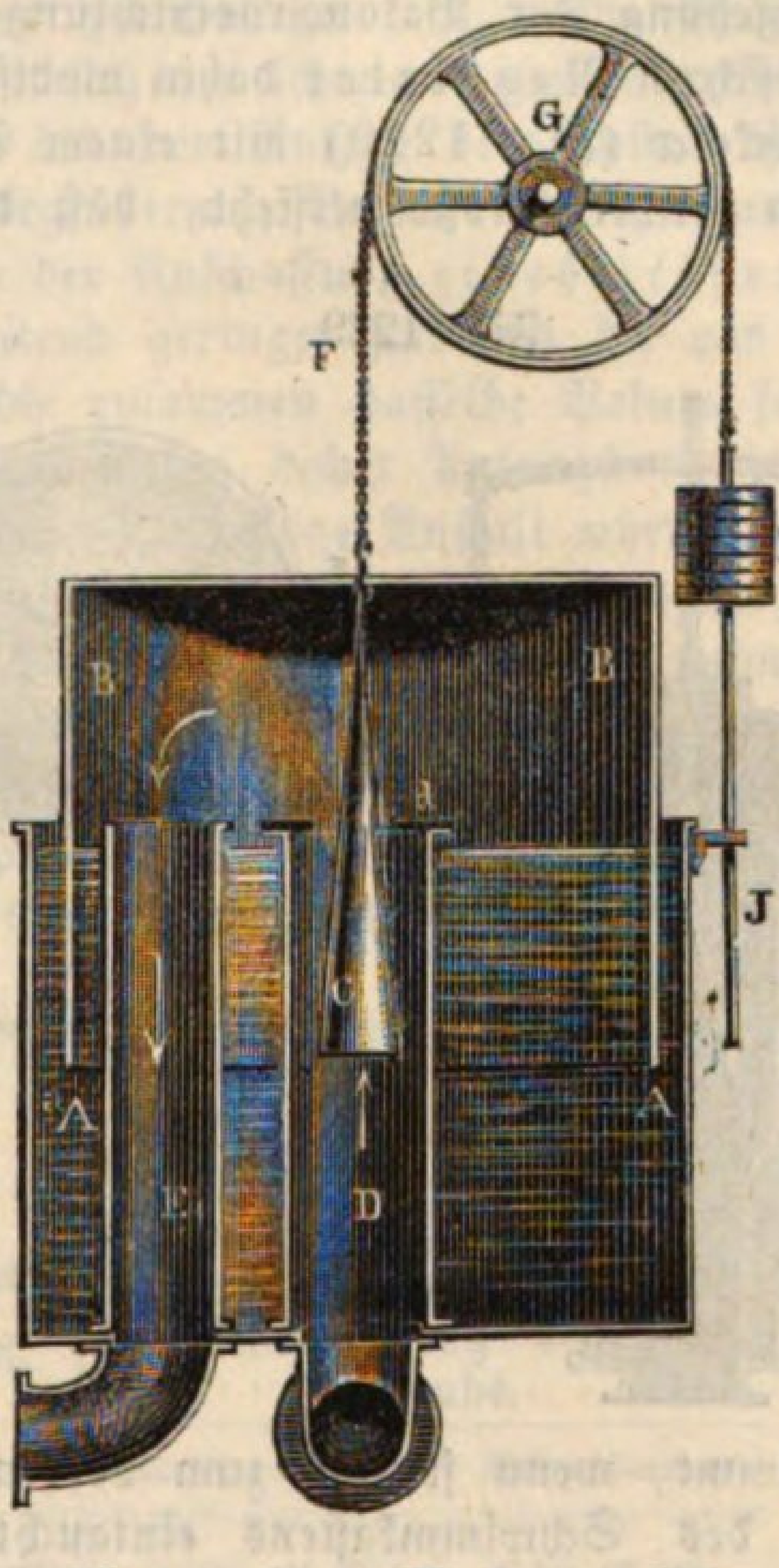
eine weitere oder engere Scala erhält. Man läßt z. B. jede Linie Druckzunahme einer Steigung von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll entsprechen, wo man dann eine sechsmal vergrößerte Scala erhält.

Schließlich mag noch der **Weckerapparate** Erwähnung geschehen, welche außer zur Beobachtung auch zur Ueberwachung des Druckes dienen und mittelst einer Glocke ein Signal geben, wenn der Druck gewisse Grenzen überschreitet. Solche Apparate sind unter Anderm von **Heeren** und **Evans** (**Schilling**, l. c. S. 286) construirt.

Zu gewissen Tageszeiten findet plötzlich ein großer Consum des Gases Statt und hört ebenso plötzlich auf, z. B. kurz vor Beginn und nach Schluß der Theatervorstellungen, bei der Erleuchtung großer Fabriken und bei der Beendigung der Arbeit in denselben. Die Folge davon würde sein, daß allen übrigen Flammen in denselben Momenten eine große Menge Gas entzogen oder daß es ihnen später durch einen bedeutend vergrößerten Druck zugeführt wird, wodurch zuerst eine Verdunkelung und nachher ein Flackern und Rußen der Flammen veranlaßt wird. Früher pflegte man Dieses auszugleichen, indem man zu diesen Zeiten den Gashalter beschwerte, also den Druck vermehrte, und später gegen Ende des Consums die Gewichte entfernte und dadurch den Druck verringerte, oder indem man ein Ventil zwischen Gashalter und Röhrenleitung dann mehr öffnete oder schloß. Aber dadurch konnte die Ungleichheit des Brennens nicht ausgeglichen werden, sie wurde häufig noch vermehrt. In allen gut eingerichteten Gasanstalten schaltet man daher jetzt zwischen dem Gashalter und der Röhrenleitung ein von selbst wirkendes Ventil, einen **Regulator** ein, der im Princip ganz ebenso construirt ist, wie der schon beim Exhaustor*) beschriebene. Für die ganze Verzweigung der Röhrenleitung braucht man nur einen Regulator; sollte die Localität es aber erfordern, vom Gaswerke aus zwei statt einer Hauptröhre zu legen, so werden beide mit besonderen Regulatoren verbunden.

Man hat eine große Anzahl solcher Regulatoren von verschiedener Construction**) erfunden, von denen der schon 1816 von Clegg angegebene, mit einigen Modificationen, gegenwärtig meist angewendet wird. Der alte **Clegg**'sche Regulator ist in Fig. 1228 dargestellt. A ist ein cylinderförmiger Behälter von Guß-

Fig. 1228.



eisen, mit Theer oder Wasser gefüllt. In demselben schwimmt die Glocke B, in der ein eiserner Kegel C aufgehängt ist; sie wird durch eine Kette F, welche über das Rad G geht, und das Gegengewicht H vollständig balancirt; die Stange J, welche sich in einem Haken an dem Behälter A auf und ab schiebt, vermittelt die Regelmäßigkeit der Bewegung. Das Gas tritt durch die Röhre D in die Glocke und entweicht durch E aus derselben. Sobald nun an irgend einem Theile der Stadt ein Abstellen vieler Brenner stattfindet, wird sich das Gas augenblicklich in der

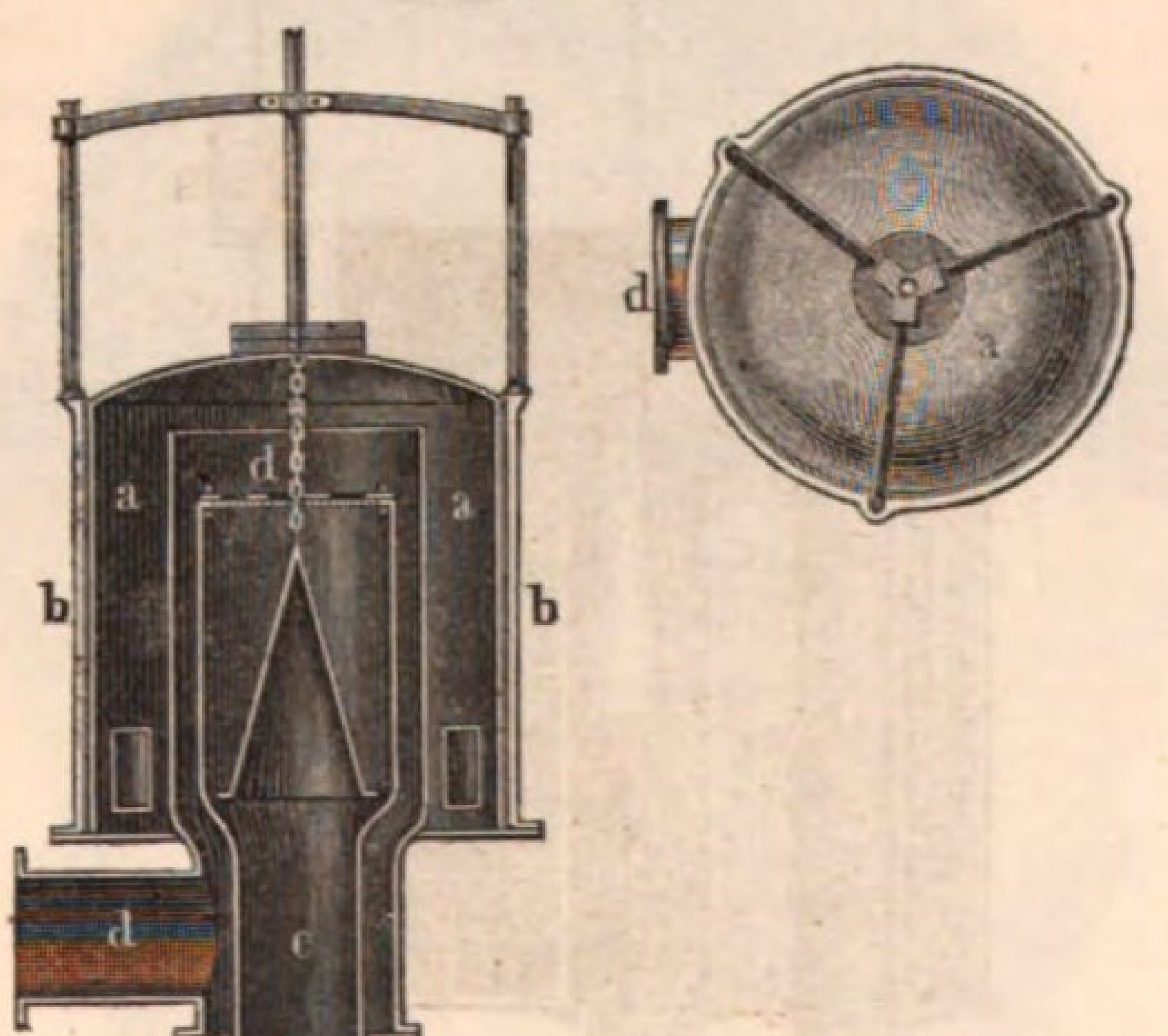
*) Nutzen der Exhaustoren im Polyt. Centralbl. 1867, S. 1226.

) Regulator von **Parkinson im Polyt. Centralbl. 1855, S. 39; von **Hulett** u. **Clibran** ebendas. S. 428. 1133; von **Bickerton** ebendas. 1856, S. 211; von **Johnson** ebendas. 1856, S. 670; von **Desaga** ebendas. 1857, S. 669; von **Knox** u. **Robson** ebendas. 1857, S. 255; von **Young** ebendas. 1858, S. 64; von **Ferguson** in **Dingler**'s Journ. 157, 117; von **Parkinson** ebendas. 161, 251; von **Keid** ebendas. 164, 177; von **Servier** ebendas. 163, 418.

Glocke aufstauen und diese dadurch heben. Mit ihr steigt der Kegel *C*, welcher an der Glocke in dem Rohre *D* hängt; dadurch findet eine Verengung der Röhre bei *d* Statt und der Zustrom des Gases aus dem Behälter wird um ein Entsprechendes vermindert. Würden sämmtliche Brenner der Stadt verschlossen, so würde die Glocke so hoch steigen, daß der Kegel sich in den conisch abgeschliffenen Rand der Oeffnung *d* einpassen und somit den weiteren Zustrom gänzlich unterbrechen würde. Sobald dann wieder Gas verbraucht wird, muß die Dichtigkeit desselben in der Glocke abnehmen; Glocke und Kegel sinken und lassen so viel Gas in die Leitung treten, als der Consum verlangt, ohne daß man deshalb das Gewicht der Gashalterglocke zu verändern braucht.

Zur Umgehung der Balancirvorrichtung hat man den Clegg'schen Regulator dahin modificirt, daß man die Glocke *a* (Fig. 1229) mit einem Schwimmkasten *b* von solcher Größe versieht, daß die Glocke

Fig. 1229.



gerade schwimmt, wenn sie bis zum oberen Rand in das Wasser des Schwimmkastens eintaucht. Durch Auflegen von Gewichten auf die Glocke regulirt man den Druck. Das Einströmungsrohr *c* befindet sich im Ausflußrohr *d*.

Auf dem Bleibergwerke Meinertshagen Bleiberg bei Mechernich in der Eifel beleuchtet man nicht nur die Tagebaue, sondern auch die unterirdischen Förderstrecken mit etwa 400 Flammen, welche im Winter 18000 Cubikfuß Gas pro 24 Stunden consumiren. Obgleich das Niveau des Gasbehälters 250 Fuß höher liegt, als die unterirdischen Räume, so ist dennoch keine besondere Pressung des Gases erforderlich.

E. Leitung und Vertheilung des Leuchtgases.

Allgemeines über den Umfang einer Gasanstalt*).

Wenn es sich darum handelt, eine Stadt mit Gas zu erleuchten, so muß man sich zuerst so genau, als es die Verhältnisse gestatten, von der Anzahl der für die Privathäuser und für die Straßenbeleuchtung erforderlichen Brenner unterrichten, die Zeit, während welcher die Brenner benutzt werden, und die Quantität des stündlich zu consumirenden Gases veranschlagen und dabei die muthmaßlich stattfindende Vergrößerung der Stadt berücksichtigen. Der Umfang der zu gründenden Anstalt läßt sich darnach leicht berechnen. Man verschafft sich dann einen mit genauen Nivellements versehenen Plan der Stadt und trägt darauf die sämmtlichen Hauptröhren mit ihren Verzweigungen und Ventilen ein. Die Röhren müssen so gelegt werden, daß eine vollkommene Circulation des Gases unter möglichst gleichförmigem Drucke stattfinden kann. Alle im selben Niveau liegenden Röhren werden unter sich verbunden und nur an einzelnen Stellen Schieber- oder Wasserventile angebracht, um im Falle einer Reparatur den betreffenden Theil der Leitung gänzlich absperren zu können.

Die Schieberventile (Schleusen) bestehen aus einer gußeisernen, an der einen Seite gerade geschmirgelten Scheibe, welche mittelst Zahnstange, Getriebe und Kurbel gehoben und gesenkt wird.

Die einfachste Form eines solchen Wasserventils ist in Fig. 1230 dargestellt; das Gas tritt durch *A* in den auf dem Rohre *B* befindlichen Ansatz *C*, der an einem der tiefsten Punkte der Leitung angebracht ist. *C* ist bis zur Höhe von 12 Zoll mit Wasser gefüllt; es dient zu gleicher Zeit als ein Sammelbehälter für die sich in den Röhren condensirende Feuchtigkeit und als ein Behälter für das Ventil *D*. Die Flüssigkeit wird stets auf demselben Niveau erhalten, indem man von Zeit zu Zeit durch eine kleine, in unserer Zeichnung nicht angebrachte Pumpe den Ueberschuß des Wassers, das sich nach und nach darin sammelt, entfernt. Das Ventil *D* ist eine einfache Trommel, die an einer Stange befestigt ist und durch die Zahnstange *G* und das Trieb *H* in der Stopfbüchse *F* auf und ab bewegt werden kann. Sobald irgend eine Reparatur gemacht und dazu der Röhrenzweig abgesperrt werden soll, braucht man nur die Trommel herabzulassen und ihr die in der Zeichnung

Fig. 1230.



*) Schilling, Ueber die Beschaffenheit einer normalen Gasbeleuchtung im Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1861, S. 193; Derselbe, Uebelstände bei der Gasbeleuchtung in Dingler's Journ. 148, 416.

angegebene Lage zu geben; sie greift dann über das Rohr *B* und verhindert dadurch ein Entweichen des Gases in dieser Richtung.

In solchen Städten, die eine hügelige Lage haben, die terrassenförmig erbaut sind, ist die Anlage der Röhrenleitung nicht so leicht wie in mehr ebenen Städten. In diesen Fällen leitet man das Gas entweder durch eine eigene Hauptröhre direct von der Gasanstalt in den höher gelegenen Theil und giebt dann jedem der beiden Stadttheile eine eigene Leitung, so daß sie unter sich isolirt, beide aber mit der Anstalt verbunden sind. Will man dieses vermeiden, weil es manchmal bedeutende Kosten verursacht, so bringt man an dem Punkte, wo der niedrigere Stadttheil aufhört und der höher liegende anfängt, einen Regulator an; dadurch wird der Druck dann so regulirt, daß beide Theile ziemlich gleich viel Gas erhalten.

Um den Umfang der zu errichtenden Anstalt zu veranschlagen, wollen wir annehmen, die Anzahl der zur Straßenerleuchtung erforderlichen Brenner betrage 1000 Stück, daß jeder derselben 5 Cubikfuß Gas pro Stunde consumire und daß sie vom Sonnenuntergange bis zum Sonnenaufgange zu brennen hätten, während 7000 Privatflammen mit einem Consum von 5 Cubikfuß pro Stunde von Sonnenuntergang bis 9 Uhr Abends benutzt würden.

Der größte Bedarf an Gas wird daher am 21. December, wo die Dauer der Nacht 16 Stunden 15 Minuten beträgt, stattfinden; die Straßenbrenner werden an diesem Tage 81250 Cubikfuß und die Privatflammen 180250 Cubikfuß Gas erfordern, wozu man noch $\frac{1}{6}$ vom Ganzen für unvermeidliche Verluste zu rechnen hat, so daß die Anstalt fähig sein muß, in 24 Stunden 305000 Cubikfuß zu liefern. Wenn man jede Retorte mit 2 Centner Kohlen, von denen die Tonne 9200 Cubikfuß Gas liefert, beschickt, so werden zur Darstellung obiger Quantität 18 Oefen mit je 5 Retorten erforderlich sein; dabei ist ein Ofen als Reserve gerechnet, um bei Störungen aushelfen zu können. Im Sommer werden bei Weitem nicht alle Oefen benutzt werden; man verwendet diese Zeit dann, um alle im Laufe des Jahres vorkommenden Reparaturen und Ergänzungen vorzunehmen, um zur Winterzeit für die Hauptarbeit gerüstet zu sein. Die Größe des Gashalters läßt sich nur schwierig genau vorher bestimmen, weil man bei der Anlage der Anstalt stets auf eine spätere Vergrößerung Bedacht nehmen muß, und weil die Kosten der Anschaffung eines größeren Gashalters bedeutend geringer sind als die von zwei kleineren, die zusammen dasselbe Volum fassen wie der große. Man sollte daher Anfangs in diesem Punkte nicht sparen. Für obige Anstalt würde ein Gashalter, welcher 100000 Cubikfuß hält, ausreichen, wenn man auf keine Ausdehnung der Anstalt zu rechnen brauchte; es würde aber jedenfalls vorzuziehen sein, seinen cubischen Inhalt um ein Viertel zu vermehren.

Die folgende Tabelle giebt einige für die Berechnung des Gasbedarfs wichtige Data:

Monat.	Durchschnittliche Zeit des Sonnenuntergangs.	Mittlere Dauer der Nacht.	Zahl der Nachtstunden pro Monat.	Consum eines Brenners pro Monat, 5 Cubikfuß pro Stunde, Dauer der Straßenbeleuchtung von Sonnenuntergang bis zum Aufgang, der Privatbrenner von Sonnenuntergang bis 9 Uhr Abends.	
				Straßenbrenner.	Privatbrenner.
Januar	4 Uhr 13 M.	15 St. 42 M.	486 St. 42 M.	2435 C.-F.	742 C.-F.
Februar	5 „ 7 „	14 „ 9 „	396 „ 12 „	1980 „	545 „
März	6 „ 6 „	12 „ 8 „	376 „ 8 „	1880 „	450 „
April	6 „ 57 „	10 „ 12 „	306 „ — „	1530 „	308 „
Mai	7 „ 46 „	8 „ 29 „	263 „ — „	1315 „	192 „
Juni	8 „ 16 „	7 „ 28 „	224 „ — „	1120 „	60 „
Juli	8 „ 2 „	7 „ 46 „	240 „ 46 „	1205 „	150 „
August	7 „ 16 „	9 „ 27 „	292 „ 57 „	1465 „	270 „
September ..	6 „ 20 „	11 „ 20 „	340 „ — „	1700 „	400 „
October	5 „ 21 „	13 „ 9 „	407 „ 39 „	2040 „	566 „
November ..	4 „ 25 „	15 „ 10 „	455 „ — „	2275 „	688 „
December ...	3 „ 49 „	16 „ 12 „	502 „ 12 „	2510 „	804 „
		Summa pro Jahr	4290 St. 36 M.	21455 C.-F.	5175 C.-F.

Röhren. Die Leitungsröhren können sein:

1) Hauptröhren mit Muffen an dem einen Ende, von Gußeisen, welche vor thönernen, hölzernen, gläsernen, Cement- und Asphaltröhren den Sieg davongetragen haben. Derartige Röhren müssen an allen Punkten die Bewegung des Gases unter möglichst gleichem Druck gestatten und zur Verminderung eines Gasverlustes möglichst dicht sein.

a) Dimensionen. Bezeichnet d den Durchmesser der Röhre, δ die Metalldicke der Muffe, so muß betragen: die innere Länge der Muffe $\frac{1}{3}d + 3$ Zoll, der innere Durchmesser der Muffe $d + 4\delta$, Breite des Absatzes im Innern der Muffe $= 2\delta$. Metalldicke δ und Röhrendurchmesser stehen zweckmäßig in folgendem Verhältnisse:

δ.	d.
$\frac{3}{8}$ Zoll.	2 Zoll.
$\frac{7}{12}$ „	12 „
$\frac{3}{4}$ „	20 „

Das Verhältniß zwischen Gewicht und Dimensionen der Röhren ergiebt sich aus einer späteren Tabelle.

Von der Weite der Röhren und dem Gasdruck hängt die aus ersterem ausströmende Gasmenge wesentlich ab, wobei die Reibung in den Röhren störend einwirkt, wie aus nachstehender Theorie der Bewegung der Gase in Röhren sich ergiebt.

Theorie der Bewegung der Gase in Röhren. Wenn man irgend ein Fluidum unter einem gewissen Drucke in eine am unteren Ende offene Röhre von gleichmäßiger Weite treten läßt, so wird es durch die Röhre passiren und am anderen Ende wieder austreten mit einer Geschwindigkeit, die sich, wenn man von der Reibung abstrahirt, nur nach dem gegebenen Drucke richtet. Diese Geschwindigkeit ist nach den Gesetzen der Mechanik dieselbe, welche ein schwerer Körper annimmt, wenn er von einer Höhe herabfällt, die einer Säule des fraglichen Fluidums gleichkommt, deren Gewicht den gegebenen Druck hervorbringt.

Dieses Gesetz wird sich durch algebraische Formeln einfacher darstellen lassen.

Alle Dimensionen in Fußen angenommen, der Druck in Pfunden, so ist p der Druck, unter welchem das Fluidum in die Röhre geleitet wird, in Pfunden pro Quadratfuß.

S ist das Gewicht eines Cubikfußes des Fluidums in Pfunden.

Die Höhe einer Säule des Fluidums, welche den Druck p hervorbringen wird, ist demnach $= \frac{p}{S}$.

Ferner sei v die Geschwindigkeit, mit welcher das Fluidum durch die Röhre passirt, in Fußen pro Secunde, und g die Schwerkraft = 32,19.

Da die einem Körper, der von einer gewissen Höhe herabfällt, ertheilte Geschwindigkeit gleich der Quadratwurzel der Höhe multiplicirt mit $\sqrt{2g}$ ist, so haben wir:

$$\text{(I)} \qquad v^2 = 2g\,\frac{p}{S}$$

und dieses bestimmt die durch einen gegebenen Druck hervorgebrachte Geschwindigkeit; oder

$$\text{(II)} \qquad p = \frac{S}{2g}\,v^2,$$

welches den Druck bei gegebener Geschwindigkeit nachweist.

Wir haben nun den Effect des Widerstandes zu betrachten, welcher durch die Reibung des Fluidums an den Wänden der Röhre hervorgebracht wird. Es bleibt sich gleich, ob man diesen als die Geschwindigkeit bei constantem Druck verringernd in Rechnung zieht, oder ob man veranschlagt, um wieviel der Druck vermehrt werden müsse, um dieselbe Geschwindigkeit hervorzubringen. Wir wollen, da die Rechnung dadurch vereinfacht wird, das Letztere annehmen.

Die Reibung von Flüssigkeiten an festen Körpern ist von ganz anderen Gesetzen abhängig, als wenn feste Körper auf feste Körper reiben. Die folgenden Principien sind für die Erklärung unseres Gegenstandes hinreichend:

α) Die Reibung eines Fluidums auf einen festen Körper ist von dem hydrostatischen Druck, welcher auf das Fluidum wirkt, unabhängig. Die Reibung des durch eine Röhre fließenden Wassers ist dieselbe, wenn auf den Quadratzoll Oberfläche ein Druck von 100 Pfd. oder 1 Pfd. wirkt.

β) Die Reibung ist dem Flächenraum der reibenden Oberfläche proportional. Die Reibung des Wassers wird daher doppelt so groß sein, wenn es durch eine 100 Fuß lange Röhre fließt, als wenn es nur eine 50-füßige Röhre zu passiren hätte; die Reibung wird aber verdoppelt werden, wenn die Peripherie der Röhre, bei gleichbleibender Länge, verdoppelt wird. Wenn daher l die Länge der Röhre und c ihre innere Peripherie bedeutet, so wird die Reibung sich verhalten wie l : c.

γ) Die Reibung ist von der Geschwindigkeit abhängig, aber in welchem genauen Verhältniß ist noch nicht mit hinreichender Exactität bestimmt. Man kann indessen annehmen, daß die Reibung nach dem Quadrat der Geschwindigkeit ab- oder zunehme. Wenn man daher die Geschwindigkeit des durch eine Röhre passirenden Wassers verdoppelt (v^2), so wird die Reibung um das Vierfache zunehmen.

δ) Die Reibung ist dem specifischen Gewicht des Fluidums proportional, sie wird sich daher in demselben Grade verändern, wie S zu- oder abnimmt.

Um diese Gesetze zu vereinigen, wollen wir annehmen, f sei die zur Ueberwindung der Reibung, welche durch das Hindurchfließen eines Fluidums von einem Gewicht S pro Cubikfuß bewirkt ist, erforderliche Kraft; die Geschwindigkeit sei v, die Länge der Röhre l und ihre Peripherie c. M sei eine constante, später durch den Versuch zu ermittelnde Größe, der Reibungscoefficient. Dann ist

$$\text{(III)} \qquad f = MlcSv^2.$$

Diese zur Ueberwindung der Reibung erforderliche Kraft f kann man aber nur erhalten, wenn man den ursprünglichen auf das Fluidum wirkenden Druck vermehrt; diese Vermehrung des Druckes in Pfunden auf den Quadratfuß sei durch p' bezeichnet und die Oberfläche der Röhre mit a. Der Zuwachs der Kraft wird daher = ap' sein. Dieses ist aber = f, und daraus folgt:

$$ap' = MlcSv^2, \text{ oder}$$

$$\text{(IV)} \qquad p' = Ml\frac{c}{a}Sv^2.$$

Wenn wir diesen Druck zu dem früher erhaltenen hinzu addiren (Gleichung II), so haben wir den Gesammtdruck am Ausflußende der Röhre. Bezeichnen wir diesen in Pfunden pro Quadratfuß mit P, so ist

$$P = p + p' = \frac{S}{2g}v^2 + Ml\frac{c}{a}Sv^2; \text{ oder}$$

$$\text{(V)} \qquad P = \left(\frac{1}{2g} + Ml\frac{c}{a}\right)Sv^2.$$

Wenn die Röhre genau cylindrisch ist und wir den inneren Durchmesser mit d bezeichnen, dann ist $c = \pi d$ ($\pi = 3{,}1416$) und $a = \frac{1}{4}\pi d^2$; demnach $\frac{c}{a} = \frac{4}{d}$; wenn wir dieses in die letzte Gleichung substituiren und für g seinen bekannten Werth setzen, so erhalten wir

$$\text{(VI)} \qquad P = Sv^2\left(4M\frac{l}{d} + 0{,}0156\right).$$

Die letzte Gleichung giebt uns das Verhältniß, welches nach allgemeinen Principien zwischen den verschiedenen in Rechnung zu ziehenden Größen herrschen muß, nämlich den Dimensionen der Röhre, dem Druck und der Geschwindigkeit. Diese muß nun mit den Resultaten der Erfahrung verglichen werden, einerseits um ihre Anwendbarkeit für praktische Zwecke zu prüfen, andererseits aber auch um ein sehr wichtiges Element der Rechnung zu finden, nämlich den Reibungscoefficienten M, dessen Werth noch unbekannt ist, und in Betreff dessen uns die Theorie keinen Nachweis giebt. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur verschiedene gute Experimente, die unter verschiedenen Umständen angestellt waren, zu sammeln, die gegebenen Größen in die Gleichung VI einzuschalten und aus diesen den Werth des Coefficienten M abzuleiten. Wenn der Werth desselben sich bei jedem Experiment sehr annähernd gleich herausstellt, so ist der Beweis der Richtigkeit der Gleichung geliefert und der so erhaltene Werth giebt uns die Möglichkeit, die Regeln in eine bequeme praktische Form zu bringen.

Wir wollen zwei Versuche zu Grunde legen, den einen mit atmosphärischer Luft, den anderen mit Kohlenwasserstoffgas.

α) Versuche von Girard über den Ausfluß atmosphärischer Luft aus einem Gasbehälter. Der Druck betrug 0,002488 Meter Quecksilber = 6,93 Pfd. pro Quadratfuß; die Röhre hatte einen Durchmesser von 0,01579 Meter = 0,0518 Fuß, ihre Länge variirte bei verschiedenen Versuchen von 6 bis 128 Meter. Bei einer Länge von 85,06 Meter = 279 Fuß betrug der Ausfluß der Luft 0,000409 Cubikmeter pro Secunde, dieses ergiebt eine Geschwindigkeit von 6,86 Fuß pro Secunde. Ein Cubikfuß Luft wiegt 0,0768 Pfd.; daher ist

$$693 = 0{,}0768 \times (6{,}86)^2 \times \left(4\,M \frac{279}{0{,}0518} + 0{,}0156\right);$$

hieraus ergiebt sich M = 0,00009.

β) Versuche von Hawksley mit Steinkohlengas. Der Druck betrug 1 Zoll Wasser (= 5,2 Pfd. pro Quadratfuß); die Röhre hatte einen Durchmesser von 18 Zoll, war eine englische Meile (5280 Fuß) lang und lieferte stündlich 66000 Cubikfuß Gas. Das Gas hatte ein spec. Gew. 0,400, ein Cubikfuß desselben wog demnach 0,0307 Pfd. und die Geschwindigkeit betrug 10,4 Fuß pro Secunde. Demnach ist nach der Gleichung:

$$5{,}2 = 0{,}0307 \times (10{,}4)^2 \times \left(4\,M \frac{5280}{1{,}5} + 0{,}0156\right),$$

wonach sich M zu 0,00011 berechnet.

Beide Versuche ergeben daher den Werth für M sehr annähernd gleich, woraus man schließen kann, daß die Theorie richtig sei.

Es bleibt uns nun nur noch übrig, die obigen Regeln so zu formuliren, daß sie sich praktisch bequem anwenden lassen.

Der Druck, unter welchem die Gase vertheilt werden, wird gewöhnlich nach einer Wasserschicht gemessen, deren Höhe ihm das Gleichgewicht hält; wenn daher h den Druck nach Wasserzollen bezeichnet, so haben wir $P = 62{,}5 \frac{h}{12}$ oder $h = \frac{P}{5{,}2}$. Die Dichtigkeit der Gase wird auch gewöhnlich nicht nach ihrem Gewicht pro Cubikfuß angegeben, sondern nach ihrem specifischen Gewicht im Verhältniß zur atmosphärischen Luft. Nennen wir das specifische Gewicht des Gases s, wenn das der Luft = 1 ist. Da 1 Cubikfuß atmosphärischer Luft 0,0768 Pfd. wiegt, so ist S = 0,0768 s.

Wenn wir diese Substitutionen anbringen und die Gleichung für v auflösen, so haben wir:

$$v = 412 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,(l + 40\,d)}},$$

wobei die Dimensionen der Röhre in Fußen und die Geschwindigkeit in Fußen pro Secunde angenommen sind.

Die Formel wird aber noch anwendbarer, wenn sie so abgeändert wird, daß sie die in einer gewissen Zeit ausströmende Menge Gas statt der Geschwindigkeit angiebt, und wenn man dann die Länge der Röhre in Ellen (zu 3 Fuß) und den Durchmesser in Zollen angiebt. Von folgenden Buchstaben bezeichnet:

Q die pro Stunde durchströmende Quantität in Cubikfußen,
l die Länge der Röhre in Ellen,
d den Durchmesser der Röhre in Zollen,
h den Wasserdruck in Zollen,
s das specifische Gewicht des Gases.

Wenn alle erforderlichen Reductionen gemacht sind, so haben wir:

$$\text{(VIII)} \quad Q = 1350 \times d^2 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,(l + d)}}$$

oder wenn die Länge der Röhre ihren Durchmesser um 400 bis 500 Mal übertrifft, oder wenn der Druck des Gases in der Röhre selbst und nicht im Gashalter gemessen wird, so berechnet man die folgende Gleichung:

$$\text{(IX)} \quad Q = 1350\, d^2 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,l}}.$$

Am Anfange dieses Abschnitts haben wir angenommen, die Lage der Röhre sei völlig horizontal; da dieses aber wohl selten vorkommt, so müssen wir den Einfluß der veränderten Lage näher untersuchen.

Die Aufklärung für diesen Punkt finden wir in dem ersten allgemeinen, auf die Reibung bezüglichen Satze, nämlich daß die Reibung unabhängig von dem auf das Fluidum wirkenden hydrostatischen Druck sei. Aus diesem folgt nothwendig, daß die Reibung bei jeder Lage der Röhre unverändert bleibt, so lange die übrigen Momente ungestört bestehen. Wenn wir z. B. annehmen, eine mit einem Wasserreservoir in Verbindung stehende Röhre sei erst bis zu einer bedeutenden Tiefe abwärts gerichtet und steige dann wieder eben so viel, so wird die Reibung auf die unteren Zonen der Röhre bei gleichen Längen nicht größer, wie auf die oberen sein, obgleich der hydrostatische Druck dort bedeutend größer ist; die Reibung der ganzen Röhre wird, wenn wir von den durch die Biegung verursachten Hindernissen abstrahiren, nicht größer sein, als wenn die Röhre eine horizontale Linie bildete. Die Reibung wird daher nicht verändert, in welcher Lage, vertical, horizontal oder geneigt, die Röhre sich auch befinde.

Es muß indessen berücksichtigt werden, daß, wenn die beiden Enden der Röhre nicht in demselben Niveau liegen und das durch sie passirende Fluidum entweder

schwerer oder leichter als die atmosphärische Luft ist, man die Differenz der Niveaux in Rechnung zieht, wenn man den die Bewegung verursachenden Druck berechnet. Wenn z. B. eine Wasserröhre aus einem Reservoir kommt, welches 10 Fuß Wasser über dem Ausflußpunkt enthält, und diese Röhre 15 Fuß tief abwärts gebogen ist, so wird das Wasser unter einem Druck von 10 + 15 Fuß ausströmen; oder wenn ein Gasrohr von einem Behälter ausgehend sich 20 Fuß hoch erhebt und dort ausmündet, so muß das Gewicht der 20 Fuß hohen Gassäule zu dem Druck im Gasbehälter hinzu addirt werden, um die wirkliche Druckkraft zu erhalten.

Bis jetzt haben wir angenommen, das entfernte Ende der Röhre sei offen, oder daß der dort herrschende Druck = 0 sei. Dieses ist aber durchaus nicht erforderlich; wenn dort ebenfalls ein Druck stattfindet, so braucht man nur die Differenz des Drucks an den beiden Enden anzunehmen und diese Größe bei der Berechnung zu Grunde zu legen. Um daher den wirklichen Druck h zu erhalten, braucht man nur den Druck am äußersten Ende des Rohrs von dem am Anfangsende des Rohrs abzuziehen und dann je nach der Lage der Röhre das Gewicht einer Säule des Fluidums, deren Höhe der Differenz der Niveaux der Röhrenenden entspricht, hinzuzuaddiren oder abzuziehen.

In der Praxis finden einige Einflüsse Statt, welche die Reibung vermehren und also die Geschwindigkeit der Bewegung verringern, welche bis jetzt noch nicht in Betracht gezogen sind. Es sind die Biegungen der Röhren, Verengerungen und Erweiterungen, Unebenheiten, Ungleichheiten im Durchmesser, scharfe Kanten an den Verbindungsstellen, eigenthümliche Form der Ventile und Hähne, Ansätze in den Röhren u. s. w. Alle diese Umstände bieten Hindernisse dar, die sich nicht vermeiden, wohl aber verringern lassen; so sollte man namentlich darauf sehen, nie eine scharfe Biegung zu haben, sondern stets, wenn eine solche erforderlich ist, einen möglichst großen Bogen beschreiben, da dann die einzelnen Partikelchen der Gase sich über und neben einander wegschieben, ohne Stockung hervorzurufen, während, wenn das Rohr plötzlich scharf gebogen ist, stets Wirbel entstehen müssen, die die Bewegkraft der Gase bedeutend verringern. Alle Erweiterungen oder Verengungen sollten in allmäligen Uebergängen stattfinden, man sollte an ein weites Rohr nicht unmittelbar ein enges ansetzen, sondern da, wo es erforderlich ist, zwischen beiden ein conisch geformtes einschalten, so daß der größere Durchmesser mit dem weiten, der kleinere mit dem engen Rohr verbunden ist.

Diese Hindernisse durch mathematische Formeln auszudrücken, ist nicht möglich, da sie sehr mannigfaltiger Art und bei jedem Falle verschieden sind. Sie lassen sich aber bei richtiger Anlage der Röhrenleitungen mehr oder weniger verringern. Um dieses zu beweisen, mögen in nachstehender Tabelle die Versuche von **Girard** folgen, welche er mit Steinkohlengas anstellte, und welche zeigen, wie weit die in der Praxis stattfindenden Hindernisse auf die durch die Berechnung gefundenen Zahlen influiren.

Nr.	Durchmesser der Röhre.	Länge der Röhre.	Druck in Zollen Wasser.	Spec. Gew. des Gases.	Wirklich ausströmende Gasmenge.	Nach Gleichung VIII berechnete Gasmenge.	Differenz in Procenten.
	Zoll.	Ellen (à 3 Fuß).		Luft = 1.	Cubikfuß pro Stunde.	Cubikfuß pro Stunde.	
1	0,62	41	1,34	0,559	99	99	0
2	0,62	62	1,34	0,559	83	82	2
3	0,62	93	1,34	0,559	74	66	12
4	0,62	119	1,34	0,559	57	58	2
5	0,62	138	1,34	0,559	53	54	2
6	18	1760	1,00	0,400	66000	69000	4,5
7	0,5	10	1,25	0,400	120	129	7
8	0,5	59	1,25	0,400	60	55	8
9	10	100	3	0,400	120000	112000	7
10	10	1760	3	0,400	30000	27810	7
11	2	25	0,5	0,528	1630	1440	11,5
12	26	3130	0,8	0,420	103000	114000	10
13	26	4300	2,25	0,420	175000	166000	6
14	26	4300	0,475	0,420	80000	76000	5

Um die Anwendung obiger Formeln zu erleichtern, wollen wir hier einige Beispiele geben, welche die Berechnung erklären werden.

α) Man will die Menge des Gases von 0,420 spec. Gew. finden, welches aus einer 1760 Ellen langen und 6 Zoll weiten Röhre unter einem Druck von 0,5 Zoll Wasser ausströmt.

Die Formel ist:

$$Q = 1350\, d^2 \sqrt{\frac{hd}{sl}}$$

d. h. man multiplicire den Druck in Wasserzollen mit dem Durchmesser der Röhre in Zollen; dividire das Product mit dem specifischen Gewicht des Gases, mit der Länge der Röhre in Ellen multiplicirt; ziehe die Quadratwurzel des Quotienten, multiplicire diese mit 1350 und dem Quadrat des Durchmessers in Zollen.

Also:

$$hd = 6 \times 0{,}5 = 3{,}0$$

$$\left(\sqrt{\frac{hd}{sl}}\right) = \frac{3{,}0}{0{,}420 \times 1760} = 0{,}00405,$$

dessen Quadratwurzel ist = 0,063.

$$\left(1350\ d^2 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,l}}\right) = 1350 \times 36 \times 0{,}063$$
$$= 3261{,}8 \text{ Cubikfuß} = Q.$$

β) Wenn alle übrigen Umstände gleich bleiben, soll gefunden werden, wie viel Gas aus einer Röhre von einer anderen Länge ausströmen wird.

Es verhält sich dann die zu liefernde Quantität zu der im vorigen Beispiel gefundenen Quantität, wie die Quadratwurzel der Länge der neuen Röhre zu der Quadratwurzel der Länge der gegebenen Röhre.

Die Formel für die directe Berechnung ist:

$$l = \frac{1350^2\,d^5 h}{s\,Q^2}.$$

γ) Es soll der Druck in Wasserzollen gefunden werden, welcher erforderlich ist, um eine gewisse Menge Gas von gegebenem specifischem Gewicht in einer Stunde durch eine Röhre von bekannten Dimensionen zu treiben. Wir haben dann:

$$Q = 1350\ d^2 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,l}}$$
$$Q^2 = (1350)^2\ d^4\ \frac{h\,d}{s\,l}$$
$$= \frac{(1350)^2\ d^5}{s\,l}\ .\ h$$
$$\therefore h = \frac{Q^2 s\,l}{(1350)^2\ d^5}$$

d. h. um den Druck zu finden, multiplicire man das Quadrat der Anzahl in einer Stunde zu liefernder Cubikfuß Gas mit dem specifischen Gewicht des Gases und mit der Länge der Röhre in Ellen; dividire das Product durch das Quadrat der constanten Größe 1350; multiplicire mit dem Durchmesser in Zollen, der zur fünften Potenz erhoben ist; der Quotient giebt den Druck.

Die Länge der Röhre sei 1760 Ellen, der Durchmesser 10 Zoll, die zu liefernde Menge Gas vom spec. Gew. 0,400 betrage pro Stunde 30000 Cubikfuß. Wir haben dann:

$$\frac{Q^2 \times s \times l}{1350^2 \times d^5} = \frac{900000000 \times 1760 \times 0{,}4}{1822500 \times 100000}$$
$$\times \frac{633{,}600{,}000{,}000}{182{,}250{,}000{,}000} = 3.$$

δ) Man will den Durchmesser einer Röhre finden, welche bei gegebener Länge und gegebenem Druck eine bekannte Menge Gas von bekanntem specifischem Gewicht durchströmen läßt. Wir haben dann:

$$Q = 1350\ d^2 \sqrt{\frac{h\,d}{s\,l}}$$
$$Q^2 = (1350)^2\ d^4\ \frac{h\,d}{s\,l}$$
$$= \frac{(1350)^2\ h}{s\,l}\ .\ d^5$$
$$\therefore d = \sqrt[5]{\frac{Q^2 s\,l}{(1350)^2\ h}}.$$

Die Berechnung läßt sich nur mit Logarithmen ausführen; es ist dann:

$$\log.\ d =$$
$$\tfrac{1}{5}\left\{2 \log.\ Q + \log.\ s + \log.\ l - 2 \log.\ 1350 - \log.\ h\right\}.$$

Die Röhre sei 1760 Ellen lang, sie habe stündlich 66000 Cubikfuß Gas von 0,400 spec. Gew. unter einem Druck von 1 Zoll Wasser zu liefern.

$$\begin{aligned} 2 \log.\ Q &= 2 \log.\ 66000 \ldots\ldots\ldots\ldots = 9{,}6390878 \\ \log.\ s &= \log.\ 0{,}4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 1{,}6020600 \\ \log.\ l &= \log.\ 1760 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 3{,}2455127 \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 12{,}4866605 \\ 2 \log.\ 1350 &= 6{,}2606676 \\ \log.\ h = \log.\ 1 &= 0{,}0000000 \end{aligned} \Big\} \ldots\ldots = 6{,}2606676$$
$$5 \,|\, 6{,}2259929$$
$$\log.\ d \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 1{,}2451986$$
$$\therefore d = 18 \text{ Zoll}.$$

Länge der Röhre in Ellen.	Durchmesser der Röhre in Zollen.														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24
20	2291	7253	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	2149	5941	12160	21262	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	1859	5127	11340	18192	28965	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	1666	4580	9417	16367	25758	38168	53308	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1177	3244	6652	11643	18322	26989	37670	50519	65475	—	—	—	—	—	—	—
150	961	2653	5421	9483	14968	21027	30758	41334	53970	84758	124362	—	—	—	—	—
200	833	2284	4708	8209	12976	19051	26611	35757	46575	73288	107950	150681	201986	—	—	—
250	745	2053	4212	7357	11566	17066	23846	32367	42580	65703	96579	134774	179252	235440	300564	—
300	679	1871	3844	6716	10594	15479	21686	29196	37935	59875	88111	123033	164899	214920	272467	392418
400	589	1615	3326	5804	9136	13594	18576	25259	32845	51904	76204	106464	139530	186840	235877	344050
500	529	1433	2980	5129	8164	12039	16848	22526	29430	46461	68266	95785	127714	164700	211048	308458
600	480	1324	2721	4725	7481	10970	15292	20557	26865	43379	62181	87145	116785	151740	192753	281080
700	442	1227	2505	4307	6901	10187	14169	19026	24840	39288	57682	80924	108037	140400	177071	260091
800	—	1142	2354	4083	6463	9526	13305	17824	23220	36547	53978	75740	101039	131220	166617	243664
900	—	1081	2203	3847	6075	8996	12268	16839	21870	34599	50803	71248	95653	124200	158122	228062
1000	—	1020	2095	3678	5783	8533	11836	15965	20790	32853	48157	67382	90541	117720	148975	218111
1760	—	—	1576	2767	4374	6416	8985	12137	17010	24688	36250	50803	68234	88560	112384	164268
2640	—	—	1296	2261	3547	5225	7257	9841	12690	20217	29635	41512	55549	72360	91476	134152
3520	—	—	1123	1957	3013	4498	6307	8529	11070	17526	25686	35942	48114	62640	79061	115900
5280	—	—	—	—	2527	3704	5184	6889	9040	14191	20905	28030	39366	50760	64680	94910
7040	—	—	—	—	—	3175	4496	6014	7836	12247	17992	25228	34117	44280	55892	82134
8800	—	—	—	—	—	—	—	5358	7020	10886	16140	22264	29305	39420	50311	73008
10000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10303	15082	21081	28431	36720	47044	68445

Die vorstehende Tabelle giebt die Quantität Gas, welche unter einem Druck von 1 Zoll Wasser aus 20 bis 10000 Ellen langen Röhren von 2 bis 24 Zoll Durchmesser in einer Stunde ausströmt. Soll die Länge der Röhren oder der Druck verändert werden, so lassen sich die dafür geltenden Zahlen leicht durch Rechnung finden.

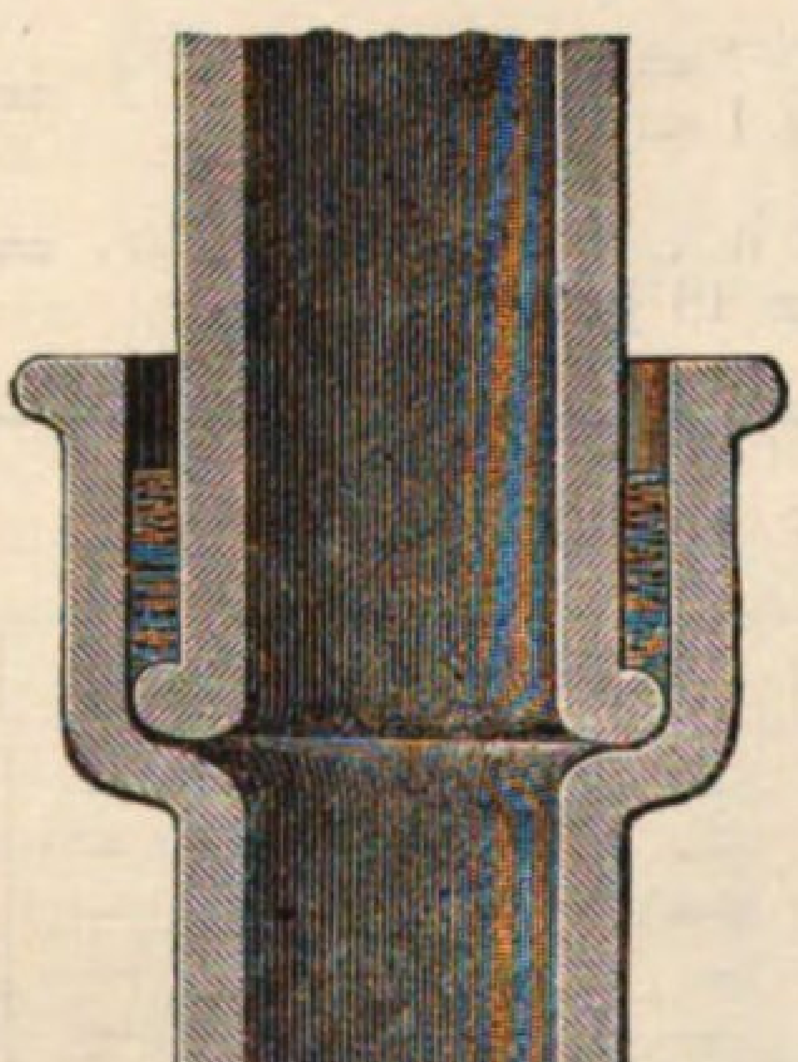
b) Dichtung der Röhren. Zur möglichsten Vermeidung eines Gasverlustes müssen die Röhren dicht gegossen sein und die einzelnen Stücke passend mit einander verbunden werden.

Die Prüfung auf die Dichtigkeit wird dadurch bewirkt, daß man die Röhren mit Wasser füllt und dieses einem Druck von mehreren Atmosphären aussetzt, wo dann oberflächlich sich kein Wasser zeigen darf. Wendet man aber bei warmem Wetter kaltes Druckwasser an, so kann die Röhre äußerlich Wasser auf sich condensiren und trügerische Resultate geben. Sicherer ist deshalb die Luftprobe, bei welcher in die an beiden Enden geschlossene, unter Wasser gebrachte Röhre Luft bis zu einer bestimmten Pressung eingepumpt (1 bis 2 Atmosphären) und beobachtet wird, ob Blasen aufsteigen. Nach dem Probiren werden die Röhren zweckmäßig erwärmt und äußerlich getheert.

Die Muffendichtung der Röhren geschieht

α) durch Theerstricke und Blei am häufigsten. Man bringt die in einander gesteckten zu vereinigenden Röhren (Fig. 1231) in solche Lage, daß der $^3/_4$ bis $^1/_2$ Zoll

Fig. 1231.



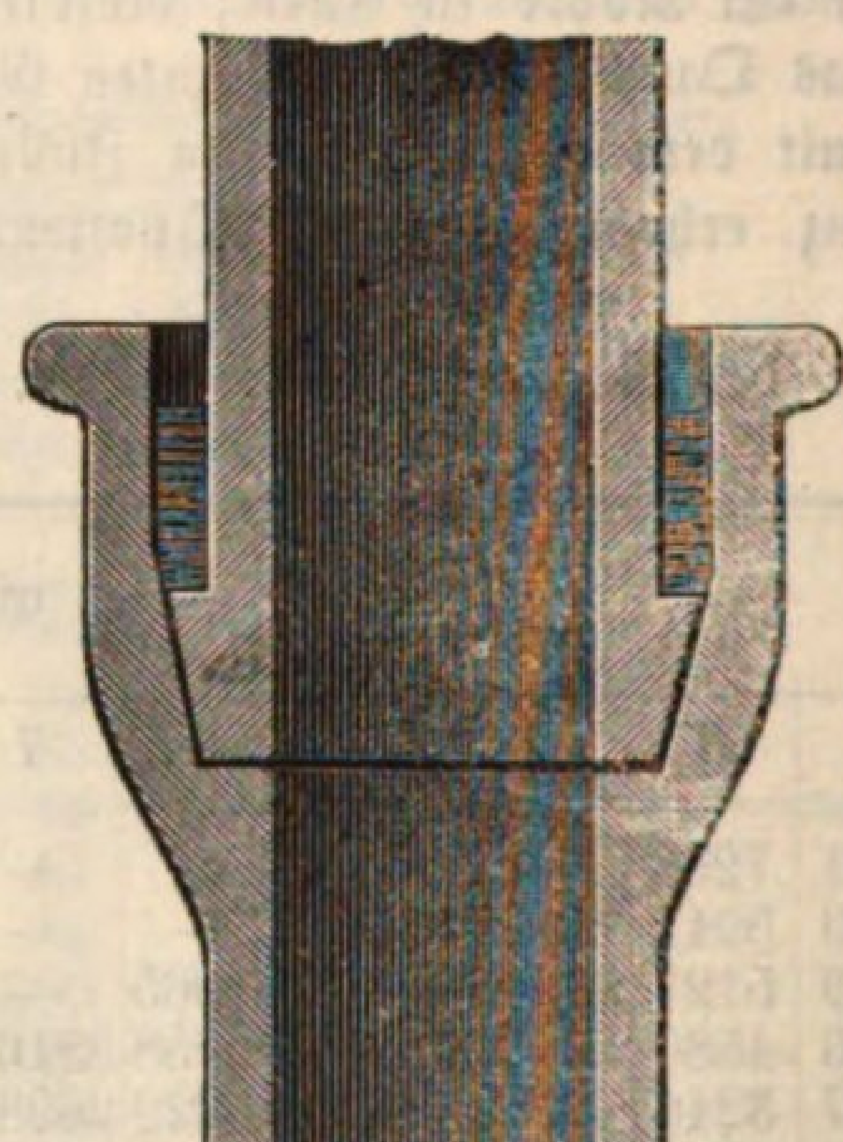
bleibende Zwischenraum in der Muffe überall gleich weit ist, stemmt einen umgelegten Theerstrick mit dem Strickeisen sehr sorgfältig ein, verschließt die ringförförmige Mündung mit einem Thonwulst und gießt durch einen Einguß in demselben den Zwischenraum mit sehr heißem Blei aus, welches nach dem Erkalten mit Hammer und stumpfem Meißel noch fester eingetrieben wird. Stärke des Bleiringes und Gewicht des dazu erforderlichen Bleies ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Röhren- Weite.	Wandstärke.	Länge.	Tiefe der Muffen.	Gewicht.	Stärke des Bleiringes.	Gewicht des Bleies.
Zoll.	Zoll.	Fuß.	Zoll.	Pfd.	Zoll.	Pfd.
2	$^1/_4$	6	3	42	$1^1/_2$	$1^1/_2$
$2^1/_2$	$^1/_4$	6	3	54	$1^5/_8$	2
3	$^3/_8$	9	3	100	$1^5/_8$	$2^1/_2$
4	$^3/_8$	9	4	140	$1^3/_4$	$3^1/_2$
5	$^3/_8$	9	4	200	$1^7/_8$	5
6	$^3/_8$	9	4	250	2	$6^1/_2$
8	$^1/_2$	9	4	400	$2^1/_8$	9
10	$^5/_8$	9	$4^1/_2$	590	$2^1/_4$	$12^1/_2$
12	$^5/_8$	9	$4^1/_2$	760	$2^3/_8$	$16^1/_2$
15	$^3/_4$	9	$4^1/_2$	1000	$2^1/_2$	$23^1/_2$
18	$^7/_8$	9	$4^1/_2$	1380	$2^5/_8$	$32^1/_2$

Man rechnet pro Ctnr. Röhren $3^1/_2$ bis 4 Thlr., pro Ctnr. Blei $5^1/_2$ bis 7 Thlr. und pro Pfd. Strick 3 Sgr.

β) Durch Eintreiben des conisch abgedrehten Röhrenendes in die entsprechend ausgebohrte Muffe mit Mennigekitt (2 Th. Mennige und 1 Th. Bleiweiß); seltener bohrt man das Röhrenende nur theilweise conisch aus und verschließt den Zwischenraum darüber mit einem mit Mennigekitt getränkten Hanfstrick und Bleiring (Fig. 1232).

Fig. 1232.



γ) Durch Gummiringe (Dingler's Journ. 160, 432) in neuerer Zeit, über deren Zweckmäßigkeit noch weitere Erfahrungen zu sammeln sind. Diese Dichtung läßt sich billig und rasch ausführen, der Kautschuk wird aber mit der Zeit an der Luft brüchig und hart und von den Theerbestandtheilen des Gases angegriffen.

Man probirt die Röhren beim Legen von Zeit zu Zeit mit einer Luftpumpe oder mittelst des Manometers auf luftdichten Verschluß. Mag man auch dabei noch so sorgfältig verfahren, so beträgt die Differenz zwischen

der erzeugten und wirklich verbrauchten Gasmenge, also der Gasverlust (Leckage)*), dem Volum nach mindestens 10 bis 12, zuweilen 15 bis 20 Proc. und darüber. Außer der Undichtheit der Röhren tragen zu diesem Verluste noch andere Umstände bei, als: ungleiche Temperatur beim Messen in der Fabrik und in den Häusern, ungenaue Registrirung in den Häusern, namentlich zu enge Röhren, welche mit höherem Druck arbeiten müssen, u. A.

Zur Prüfung der Gasleitungen auf ihre Dichtigkeit sind verschiedene Methoden und Apparate**) angegeben, da das Vorbeiführen eines brennenden Lichtes zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann. Zuweilen leitet der durchdringende widerliche Geruch des entweichenden Gases auf die undichte Stelle hin. Verstopfungen der Röhren durch Naphtalin beseitigt man auf die S. 1500 angegebene Weise; auch sind in der Wiener Gasanstalt solche mit doppelt kohlensaurem Ammoniak vorgekommen.

c) Lage der Röhrenleitungen. Man legt die Röhren so tief (wenigstens 18 Zoll, im Mittel 3 bis 4 Fuß) unter den Boden, daß sie gegen Frost und Erschütterungen geschützt sind; freiliegende müssen durch Umhüllungen, z. B. mit Sägespänen gefüllte Verschalungen, geschützt werden. Die Röhren müssen eine feste, unveränderliche Unterbettung erhalten, in so gerader Richtung als möglich liegen und, sofern es die Localität gestattet, auf je 10 Fuß etwa 1 Zoll Gefälle erhalten. Um in den Röhren sich noch verdichtende Flüssigkeiten sammeln und entfernen zu können, bringt man an den tiefsten Punkten der Röhrenleitung (nicht tiefer als 7 Fuß) cylindrische oder conische gußeiserne Sammelkästen (Syphons, Siphons) an, seitlich mit angegossenen Muffen zur Aufnahme der Gasröhren und oberhalb mit einem aufgeschrobenen Deckel versehen, durch welchen ein bis fast auf den Boden reichendes und bis nahe an die Straßenoberfläche mündendes $^3/_4$-zölliges schmiedeeisernes Rohr geht, welches ein Auspumpen der angesammelten Flüssigkeit gestattet. Besser ist ein messingenes Ansatzstück ein für alle Mal auf die Röhre aufgeschroben, welches nach oben conisch zuläuft und in den unteren Theil der Pumpe eingeschliffen ist. Letztere saugt sich während der Arbeit fest und läßt sich nach dieser ohne Weiteres entfernen. Diese Vorrichtung ist einfacher, als ein Aufschrauben der Pumpe. Die Höhe der Wassertöpfe beträgt 1 bis 2 Fuß, die Weite 2 bis 3 d, wenn man mit d den Durchmesser der Röhre bezeichnet. Sammelt sich bei feuchtem Wetter eine größere Menge Flüssigkeit im Behälter als sonst, so deutet dies auf Schadhaftigkeit der Röhren.

Beim Legen der Hauptröhren thut man wohl, die Stadt in einzelne Districte einzutheilen, welche von bedeutenden Straßen wo möglich in der Mitte durchschnitten werden; das Rohr, welches in dieser Straße angebracht ist, wird dann den übrigen Theil des Districts mit Gas versorgen. Jede große Stadt kann dann ebenso behandelt werden wie eine Anzahl kleiner Städte, deren Hauptröhren sämmtlich mit dem einen Zuleitungsrohr der Anstalt verbunden sind. Zieht man sich dann, von dem Districtrohre ausgehend, imaginäre Linien unter rechten Winkeln auf dasselbe an den Stellen, wo eine Verringerung des Consums stattfindet, so wird man sich die Arbeit noch mehr erleichtern. Die folgende Tabelle stellt einen District vor, der von der Straße AB durchschnitten wird; die mit 1, 5, 2, 6, 3, 7 u. s. w. bezeichneten Felder sind die Unterabtheilungen, von denen jede pro Stunde die darin verzeichnete Menge Gas gebraucht. Die Länge jedes Feldes wollen wir zu 900 Fuß annehmen. Der Röhrenstrang, welcher, in der Richtung von A kommend, die Unterabtheilungen 1 und 5 durchläuft, muß die ganze für den District

1 5000 Cubikfuß.	2 4000 Cubikfuß.	3 3000 Cubikfuß.	4 2000 Cubikfuß.
A			B
5 5000 Cubikfuß.	6 4000 Cubikfuß.	7 2000 Cubikfuß.	8 1500 Cubikfuß.

erforderliche Menge Gas liefern, also 26500 Cubikfuß pro Stunde; bei Anwendung eines Druckes von 1 Zoll Wasser muß sie einen Durchmesser von 9 Zoll haben. Das Rohr, welches die beiden folgenden Abtheilungen versorgt, muß 16500 Cubikfuß Gas pro Stunde passiren lassen, wozu ein Durchmesser von 8 Zoll erforderlich ist. Das Rohr der nächsten Abtheilungen hat nur noch 8500 Cubikfuß zu vertheilen, sein Durchmesser kann dort dann auf 6 Zoll verringert werden. Das letzte Rohr in den Abtheilungen 4 und 8 braucht nur für den Bedarf seines eigenen Gebiets zu genügen, und dazu reicht ein Durchmesser von 4 Zoll aus. In der Praxis wird die Rechnung sich nicht so einfach gestalten, weil man dabei die verschiedenen Niveaux, Biegungen und andere Hemmungen in Betracht ziehen muß; aber dieses Beispiel wird wenigstens zeigen, nach welchem Princip man zu verfahren habe. Wenn die Stadt sich in der Richtung von B ausdehnt, oder wenn die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß dieses später geschehen werde, so muß man auch darauf Rücksicht nehmen.

Die von der Hauptröhre ausgehenden Zweigröhren vertheilen sich dann durch sämmtliche Nebenstraßen; diese Zweige sollten unter sich überall, wo es thunlich ist, verbunden werden, so daß sie ein System bilden, in dem das Gas frei circuliren kann. Nur auf diese Weise kann man einen gleichmäßigen Druck erlangen; sollte in einem Theile der Leitung dann ein Mangel an Gas eintreten, so wird dieser von einem anderen Theile, wo der Bedarf im Augenblick nicht so groß ist, ersetzt werden. Der Druck in den Hauptröhren nimmt zu oder ab je nach ihrer Lage über oder unter dem Hauptniveau, und zwar um je 0,1 Zoll für je 10 Fuß. An solchen Stellen, wo die Röhre 10 Fuß höher als das Abflußrohr

*) Polyt. Centralbl. 1867, S. 889.

**) Polyt. Centralbl. 1858, S. 1034; Apparat von Silbermann in Dingler's Journ. 162, 423; von Heeren in Dingler's Journ. 179, 143; von Philippson in Dingler's Journ. 182, 14.

des Gashalters liegt, wird der Druck um 0,1 Zoll größer, da, wo das Rohr 10 Fuß tiefer liegt, wird der Druck um 0,1 Zoll geringer sein. Verbindet man aber die Röhren an solchen Stellen unter einander, so wird durch den entstehenden Kreislauf der Druck sich ausgleichen.

Wenn sich ein Stadttheil mehr als 30 Fuß über den anderen erhebt und dieser sein Gas von dem unteren erhält, so sollte man die Ungleichmäßigkeit des Drucks durch einen kleinen Regulator ausgleichen, wenn man die beiden Localitäten nicht so mit einander verbinden kann, daß die Circulation frei stattfindet.

Jede neue Röhrenleitung muß vor der Inbetriebsetzung von atmosphärischer Luft befreit (ausgeblasen) und auf ihre Dichtigkeit mittelst einer Gasuhr oder des Regulators der Fabrik untersucht werden. Einen Gasverlust von 2 Cubikfuß pro 1000 Fuß hält man für unbedenklich. Unterschiede in der Bodentemperatur, Erschütterungen des Straßenkörpers, tiefer gehende Straßenbauten 2c. können die Gasleitungen beschädigen. Durch Gasausströmungen können Bäume in kurzer Zeit zerstört werden.

2) Zuleitungsröhren, welche von den Hauptröhren abzweigen, um das Gas den Straßenlaternen oder Häusern zuzuführen. Am besten sind $1\,^1/_3$- bis $1\,^1/_2$-zöllige gußeiserne Röhren; schmiedeeiserne, zwar elastischer, rosten zuweilen schnell und auch bleierne können stark angegriffen werden. Bei schmiedeeisernen und bleiernen Röhren geht man bis auf $^3/_4$ Zoll Weite herunter. Das Hauptrohr wird an der betreffenden Stelle angebohrt, auf das Loch eine gußeiserne, mit sattelförmigem, das Hauptrohr halb umfassendem Bügel versehene Rohrmuffe mit Mennigekittüberzug gesetzt und mit einem zweiten, um die hintere Hälfte des Rohres gehenden Bügel verschroben.

3) Privatgasleitungsröhren in den Häusern, seltener aus Gußeisen, Kupfer, Zinn oder Messing hergestellt, als aus Schmiedeeisen und Blei. Letztere lassen sich zwar bequem legen, leicht reinigen und repariren, gewähren aber weniger Sicherheit gegen Beschädigung und Feuersgefahr als schmiedeeiserne, die man zweckmäßig verzinkt. Messingene und zinnerne Röhren sind zu theuer und erstere platzen leicht in der Naht. Dies thun zwar kupferne Röhren nicht, dieselben werden aber von ammoniakhaltigem Gas stark angegriffen und geben nach Torrey (Polyt. Centralbl. 1860, S. 925) und Böttger Veranlassung zum Absatz eines explosiven Körpers in Gestalt dunkelbrauner glänzender Schuppen, mit einem Hammer auf einem Amboß geschlagen oder über 200° C. erhitzt unter Funkensprühen explodirend, nach Crova (Dingler's Journ. 166, 290) vielleicht die von Berthelot (Polyt. Centralbl. 1861, S. 50; 1862, S. 1526) entdeckte Verbindung des Kupferoxyduls mit Acetylen. Man verwendet schmiedeeiserne Röhren von $^1/_4$ bis 2 Zoll Weite und 8 bis 12 Fuß Länge, an beiden Enden mit Gewinden (Gasgewinden) und an dem einen mit einer aufgeschraubten Muffe versehen. Die Stärke der Röhren ist $= 0{,}00057\ dn + {}^1/_9$ Zoll, wo n die Anzahl der Atmosphären bedeutet, auf welche die Röhre geprüft ist, und d den Durchmesser der Röhre.

Das Verschrauben der Röhren geschieht so, daß man das Gewinde einölt, etwa 5 bis 6 Gänge einschraubt, einen mit Mennigekitt getränkten Flachsfaden einlegt und weiter anschraubt.

Bei der Vertheilung des Gases durch Röhren innerhalb der Häuser sollten so viel wie möglich dieselben Vorsichtsmaßregeln wie bei den Hauptröhren angewendet werden. Die Weite der Röhren muß sich nach dem Consum richten, die geringste Weite sollte nicht weniger als $^1/_4$ Zoll im Lichten sein und diese sollte auch nicht für mehr als einen Brenner dienen; eine $^3/_8$-zöllige Röhre sollte nicht mehr als zwei Brenner zu versehen haben. Die sämmtlichen Röhren müssen ein geringes Gefälle in der Richtung des Hauptrohres haben, damit wenn sich Wasser darin verdichten sollte, keine Absperrung der Röhren eintreten kann, sondern das Wasser nach dem Hauptrohre zu fließen muß. Bei Beleuchtung von Kellern, die tiefer als das Hauptrohr liegen, bringt man an der tiefsten Stelle der Leitung einen kleinen Sammelbehälter an, der von Zeit zu Zeit entleert wird. Sämmtliche Biegungen werden möglichst abgerundet, um dem Gase einen thunlichst geringen Widerstand entgegenzusetzen. Vor allen Dingen ist aber darauf zu sehen, daß die Röhren vollkommen dicht und alle Verbindungsstellen auf das Sorgfältigste hergestellt sind, weil man sonst nicht allein Gefahren, sondern auch stets den Unannehmlichkeiten des üblen Geruchs des Gases ausgesetzt ist.

Die folgende Tabelle giebt den berechneten Durchmesser in engl. Zollen für Zweigröhren, welche eine gegebene Anzahl von Brennern zu versorgen haben, in gewissen Entfernungen von dem unter dem Straßenpflaster liegenden Hauptrohr. Die Tabelle ist nach der Formel $d = \sqrt[5]{\frac{Q^2 s l}{(1350)^2 h}}$ berechnet und sind dabei also dieselben Werthe wie bei weiten Röhren zu Grunde gelegt. In der Praxis zeigt es sich aber, daß weite Röhren mehr, enge weniger Gas liefern, als die Berechnung angiebt. Die Weite der käuflichen Röhren steigt von $^1/_8$ zu $^1/_8$ Zoll; wenn man dann die Sorte von Röhren anwendet, welche die in folgender Tabelle gegebenen Größen um $^1/_8$ Zoll übertrifft, so wird man ein richtiges Resultat erhalten. Wenn man z. B. 100 Brenner in einer Entfernung von 100 Fuß vom Hauptrohr zu versorgen hat, so wird die Tabelle einen Durchmesser der Röhre von 1,14 Zoll nachweisen, man thut dann wohl, eine Röhre von 1,25 Zoll zu gebrauchen; für 20 Brenner nimmt man eine $^3/_4$-zöllige Röhre; für 40 Brenner eine 1-zöllige; für 150 Brenner eine $1\,^1/_2$-zöllige; für 200 Brenner eine $1\,^3/_4$-zöllige; für 300 Brenner eine 2-zöllige Röhre. Andere Verhältnisse, als sich in unserer Tabelle finden, können nach den oben angegebenen Formeln berechnet werden.

Entfernung des Brenners vom Hauptrohr in Fußen.	Anzahl der Brenner, mit einem stündlichen Consum von 5 Cubikfuß unter einem Druck von 1 Zoll.											
	3	5	10	15	20	25	30	40	50	100	150	200	300
5	0,15457	0,18882	0,24912	0,29424	0,32876	0,35946	0,38824	0,43381	0,47430	0,62577	0,73911	0,82581	0,97525
10	0,17682	0,21691	0,28617	0,33660	0,37765	0,41291	0,44415	0,49832	0,54484	0,71881	0,83775	0,94862	1,1157
15	0,19176	0,23524	0,31034	0,36504	0,40956	0,44779	0,48167	0,54041	0,59086	0,77954	0,91693	1,0288	1,2099
20	0,20311	0,24916	0,32872	0,38666	0,43381	0,47429	0,51019	0,57241	0,62585	0,82571	0,97123	1,0897	1,2815
30	0,22027	0,27020	0,35649	0,41932	0,47045	0,51438	0,55329	0,62076	0,67872	0,89546	1,0533	1,1817	1,3898
40	0,23331	0,28620	0,37760	0,44415	0,49830	0,54483	0,58605	0,65753	0,71891	0,94848	1,1156	1,2517	1,4721
50	0,24396	0,29927	0,39483	0,46441	0,52105	0,56970	0,61280	0,68753	0,75172	0,99177	1,1665	1,3089	1,5393
60	0,25302	0,31024	0,40950	0,48167	0,54041	0,59086	0,63556	0,71307	0,77928	1,0286	1,2099	1,3574	1,5965
70	0,26094	0,32010	0,42231	0,49675	0,55733	0,60936	0,65546	0,73540	0,80405	1,0608	1,2478	1,3999	1,6464
80	0,26802	0,32876	0,43375	0,51255	0,57241	0,62585	0,67011	0,75530	0,82582	1,0895	1,2874	1,4378	1,6910
90	0,27439	0,33660	0,44408	0,52235	0,58606	0,64077	0,68925	0,77331	0,84550	1,1155	1,3121	1,4721	1,7313
100	0,28023	0,34377	0,45354	0,53348	0,59854	0,65442	0,70393	0,78978	0,86351	1,1394	1,3400	1,5035	1,7681
150	0,30391	0,37281	0,49185	0,57054	0,64909	0,70970	0,76339	0,85649	0,93688	1,2356	1,4532	1,6305	1,9175
200	0,32191	0,39489	0,52098	0,61281	0,68753	0,75173	0,80860	0,90720	0,99191	1,3088	1,5393	1,7270	2,0311
250	0,33660	0,41291	0,54476	0,64077	0,71891	0,78604	0,84550	0,94862	1,0371	1,3685	1,6095	1,8058	2,1238
300	0,34901	0,42825	0,56507	0,66457	0,74561	0,81523	0,87691	0,98389	1,0757	1,4197	1,6693	1,8729	2,2540

F. Anwendung des Leuchtgases. Das Leuchtgas dient hauptsächlich zur Beleuchtung und Heizung und wird für beide Zwecke den Consumenten mittelst einer Gasuhr zugemessen.

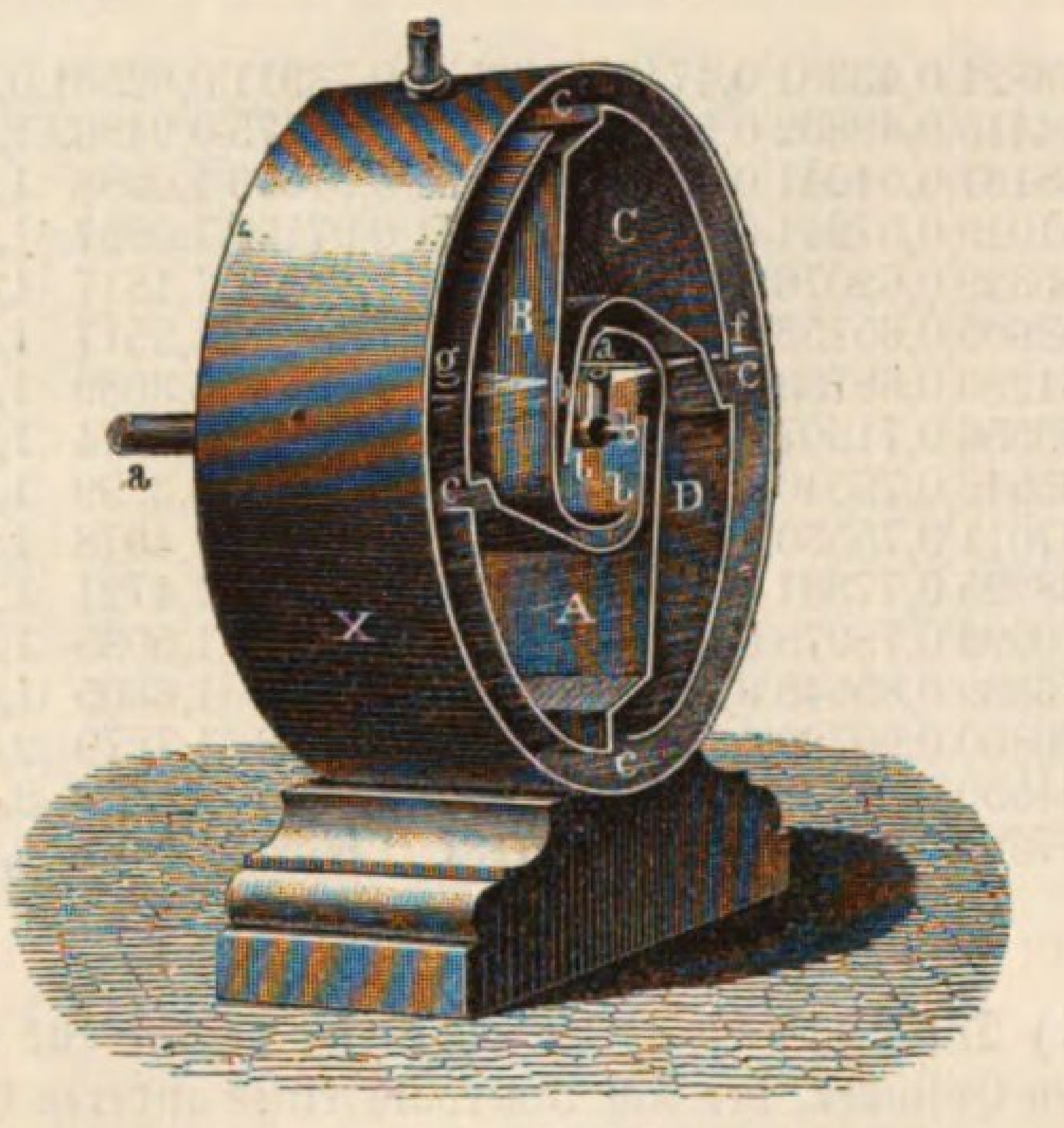
Gasuhren (Gaszähler). Beim Eintritt des Gases in das Haus des Consumenten läßt man es zuerst durch einen Apparat passiren, in welchem die Quantität des verbrauchten Gases genau gemessen wird, um innerhalb jedes beliebigen Zeitraums die Menge des verbrannten Gases genau zu bestimmen und dadurch die Abrechnung zwischen Fabrikanten und Consumenten zu ermöglichen. Bei der ersten Einführung der Gasbeleuchtung schloß man mit dem Fabrikanten jährliche Contracte je nach der Anzahl der Brenner und Brennstunden. Diese Methode der Zahlung ist jetzt fast an keinem Orte mehr üblich und wird nur auf die zur Beleuchtung der Straßen verwendeten Brenner noch angewendet, weil man hier den Consum genau kennt und auch keine Controle anbringen kann. Bei Privaten dagegen kann ein Contract nach der Anzahl der Flammen für den Fabrikanten nur schädlich sein, indem er ganz und gar von der Willkür jedes einzelnen Individuums abhängig ist. Die Erfindung eines Meßapparats, welcher die Anzahl von Cubikfußen genau angiebt, die auf jedes einzelne Haus kommen, war daher für den Fabrikanten ein großer Vortheil. Seit der Zeit hat man schon verschiedene Apparate dieser Art construirt; die wichtigsten derselben, wenn sie auch nicht frei von einigen Mängeln, sind die Gasuhren oder Gasmesser, und zwar hydraulische und trockene, erstere 1815 von Clegg erfunden und seither mehrfach modificirt *).

1) Die hydraulische Gasuhr besteht aus einem hohlen Cylinder, der sich innerhalb eines anderen Cylinders um seine liegende Achse dreht. Der innere der beiden Cylinder ist in gleich große Räume getheilt, durch die das Gas passiren muß und wodurch die Drehung bewirkt wird. Da der Inhalt dieses Cylinders bekannt ist und die Zahl der Umdrehungen, mithin jede Füllung und Entleerung des Cylinders gezählt werden kann, so ist es leicht, den Verbrauch in jeder beliebigen Zeit zu bestimmen. Fig. 1233 stellt eine hydraulische Gasuhr von Malam dar, welcher mit Clegg um die Erfindung des Apparats rivalisirt. *X* ist der äußere Cylinder, in welchem sich der in vier Räume *ABCD* getheilte innere Cylinder um seine Achse *e* dreht. Der ganze Apparat ist bis zu der Linie *gf* mit Wasser gefüllt. Das Gas tritt durch eine horizontale, am äußeren Ende aufwärts gebogene Röhre *a* über dem Niveau des Wassers ein. Die vier Räume *ABCD* sind unter sich völlig gleichmäßig gearbeitet. Jeder derselben hat eine Oeffnung *b*, durch welche das Gas in denselben gelangt, und eine andere Oeffnung *c*, durch welche es in den äußeren Cylinder *X* geht, während sie an ihrer vorderen und hinteren Seite geschlossen sind. Bei der augenblicklichen Stellung des inneren Cylinders wird das Gas aus *a* in der Richtung des Pfeils in den Raum *D* treten, weil alle übrigen Oeffnungen *b* durch Wasser abgesperrt sind. Das in *D* enthaltene Wasser wird dann in demselben Maße, wie Gas zutritt, durch *c* ausströmen und der dadurch erleichterte Behälter in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung um seine Achse gedreht werden. In

*) Gasmesser von Crosley und Goldsmith im Polyt. Centralbl. 1857, S. 173; von Legris ebend. 1859, S. 1137; von Gedge in Dingler's Journ. 146, 356; von Stevens in Dingler's Journ. 152, 271; von Lizars in Dingler's Journ. 155, 336; 160, 433; von Kuhlmann mit constantem Wasserstande im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1466; von Mead in Dingler's Journ. 156, 358; von Newton in Dingler's Journ. 156, 360; von Harrison und Scott in Dingler's Journ. 159, 265; von Crochane in Dingler's Journ. 166, 111; von Williams in Dingler's Journ. 163, 281; von Krunschröder in Dingler's Journ. 169, 178; von de Luynes in Dingler's Journ. 172, 196. — Aichen der Gasuhr im Polyt. Centralbl. 1866, S. 1221. Schilling, Kritische Beschreib. d. Gasuhren im Journ. f. Gasbeleuchtung 1862, S. 206. 235; Pettenkofer über die Bewegung der Meßtrommel in Dingler's Journ. 163, 274. 424; 164, 173. 410; 165, 259; 166, 112.

demselben Verhältniß, wie D sich mit Gas anfüllt, wird das in C enthaltene Gas durch Wasser verdrängt werden, B ist dann ebenfalls theils mit Gas, theils

Fig. 1233.



mit Wasser gefüllt, während A sich noch ganz im Wasser befindet. Nach und nach wird D die Stelle von C einnehmen, dieses an die Stelle von B treten, und so fort, bis der Cylinder eine ganze Umdrehung gemacht hat und also eine der Capacität des Cylinders entsprechende Menge Gas durch das Rohr K dem Consum übergeben ist. Das Spiel des Apparats dauert ununterbrochen fort, so lange Gas zugelassen wird.

An der Achse e ist ein Zahnrad befestigt, welches ähnlich wie in einem Uhrwerke ein System von Rädern in Bewegung setzt. Jedes der Räder trägt einen Zeiger und giebt auf einem Zifferblatte die Zahl der den Umdrehungen des inneren Cylinders entsprechenden Cubikfuß Gas an.

Gasuhren dieser Art leiden hauptsächlich an den Unvollkommenheiten, daß beim Umgange der Trommel und dem bei jedem Umgange sich viermal wiederholenden Austreten der Kammeröffnungen aus dem Wasser kleine Schwankungen entstehen, welche ein gleichförmiges Brennen der Gasflammen verhindern; ferner daß es nicht möglich ist, das Niveau des Wassers stets absolut constant zu erhalten. Sollte dasselbe so tief sinken, daß beide Oeffnungen b und c derselben Abtheilung gleichzeitig frei sein könnten, d. h. daß eine derselben nicht von Wasser abgesperrt ist, so wird das Gas durch diese Abtheilung hindurchströmen, ohne den Cylinder in Drehung zu versetzen; übersteigt das Wasser eine gewisse Höhe, so wird die Uhr eine zu geringe Menge Gas nachweisen und den Fabrikanten benachtheiligen, während, wenn es tiefer sinkt, als es stehen sollte, zum Nachtheil des Consumenten eine größere Menge Gas angezeigt wird, als wirklich durch den Apparat gegangen.

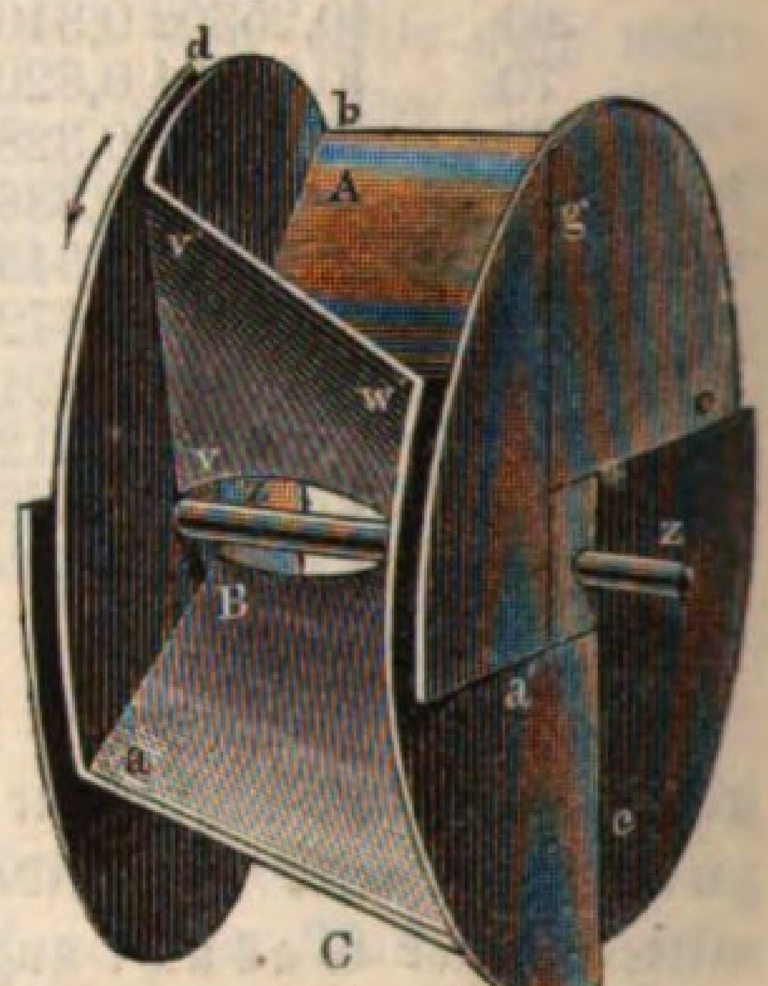
Die meisten Verbesserungen der Gasuhren (Citate S. 1557) gehen deshalb darauf hinaus, das Schwanken des Wassers dadurch zu vermeiden, daß der Ein- und Austritt der Kammeröffnungen in und aus dem Wasser nicht plötzlich, sondern allmälig erfolgt und daß Vorrichtungen angebracht werden, um den Wasserstand möglichst in gleichem Niveau zu erhalten*). Eine solche besteht einfach darin, daß man außerhalb der Gasuhr ein Füllrohr und einen Wasserstandzeiger anbringt, auf welchem das Niveau des Wassers genau angegeben ist, und von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt.

Die jetzt gebräuchlichen, obige Uebelstände vermeidenden Gasuhren**) haben die in den Fig. 1234 bis 1239 dargestellte Einrichtung, wobei in Fig. 1235

Fig. 1234.



Fig. 1235.

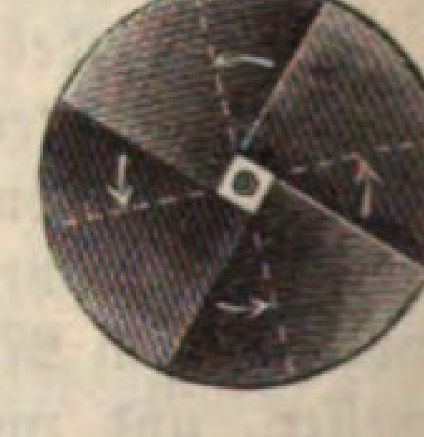


der äußere cylindrische Mantel weggelassen ist. Die Trommel enthält vier Kammern, deren Oeffnungen zum Ein- und Austreten des Gases aber an den beiden gegenüberstehenden Seiten derselben sich befinden. Die Trommel (Fig. 1235) ist aus vier Blechstücken zusammengesetzt, deren jedes (Fig. 1234) folgende Theile hat: einen mittleren, die Scheidewand zwischen zwei Kammern bildenden a, welcher nicht parallel mit der Achse, sondern schräg von einer Seite der Trommel zur anderen läuft; ferner zwei rechtwinklig daran sitzende Flügel b und c, Bestandtheile der scheibenförmigen Seitenwände und an a so befestigt, daß b mit der Rückwand von a einen rechten Winkel bildet, c dagegen im rechten Winkel zur Vorderseite von a sitzt. Die Flügelstücke liegen nicht fest auf einander, sondern lassen spiralförmige Zwischenräume a, a' 2c. (Fig. 1235).

Fig. 1236.



Fig. 1237.



So würde die Kammer A ihre Eintrittsöffnung bei a', ihre Austrittsöffnung jenseits b haben, B resp. bei c und a u. s. f. Die beiden verkleinerten Figuren 1236,

---

*) Wasserstandregulator von Schäffer und Walker in Dingler's Journ. 157, 76; von Prenzler und Dieckmann im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1466.

**) Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's technol. Encyklop. 1861, Bd. 3, S. 261. — Prüfung und Aichen der Gasuhren in Paris im Polyt. Centralbl. 1866, S. 1221; Bolley, Beleuchtung, 1862, S. 258.

1237 zeigen Seitenansichten von der Trommel, Fig. 1236 von der Seite der Einströmungsöffnungen, Fig. 1237 von der Seite der Ausströmungsöffnungen. An der Seite der Einströmungsöffnungen hat die Trommel einen gewölbten Boden B (Fig. 1238 u. 1239), welcher

Fig. 1238.

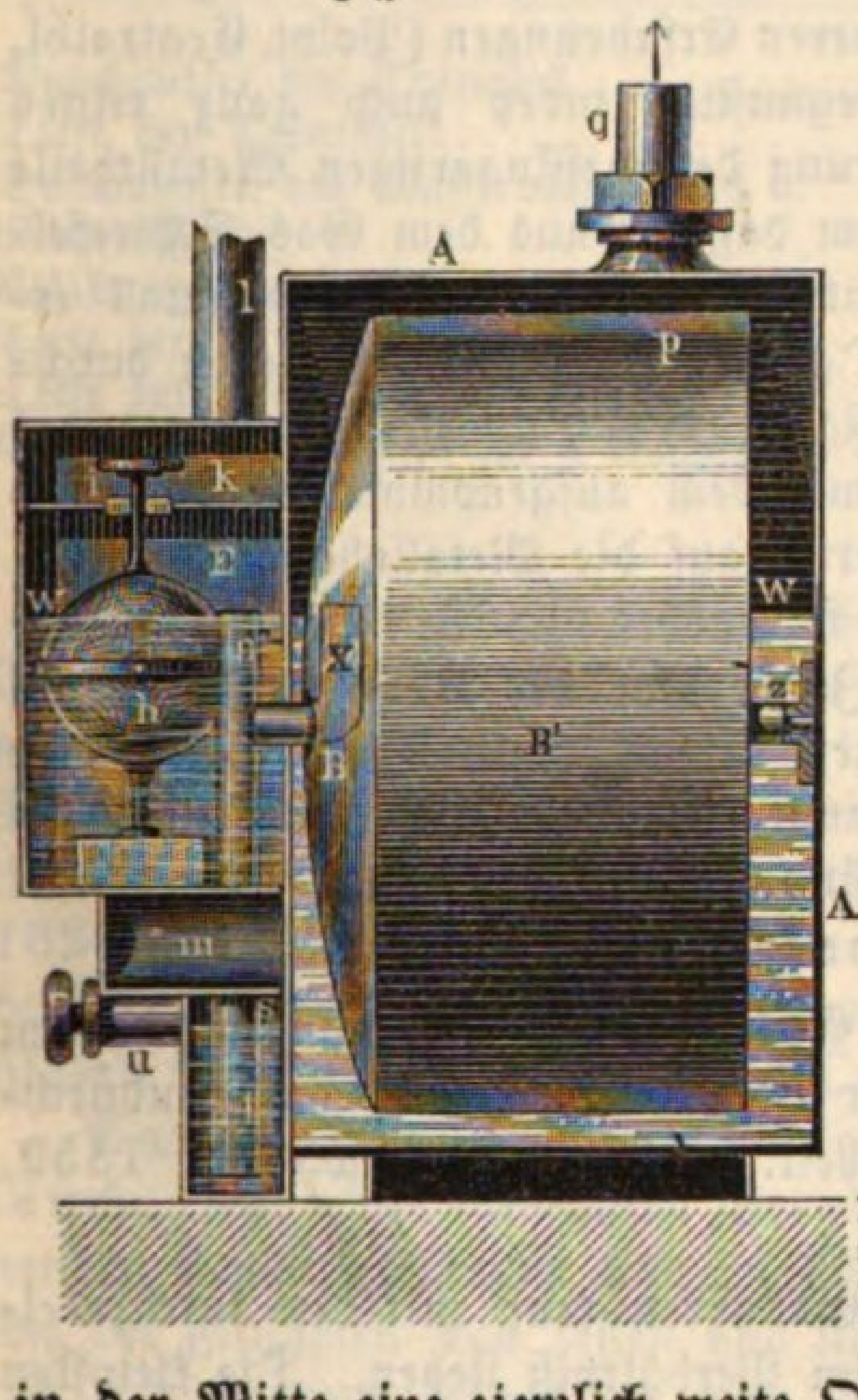
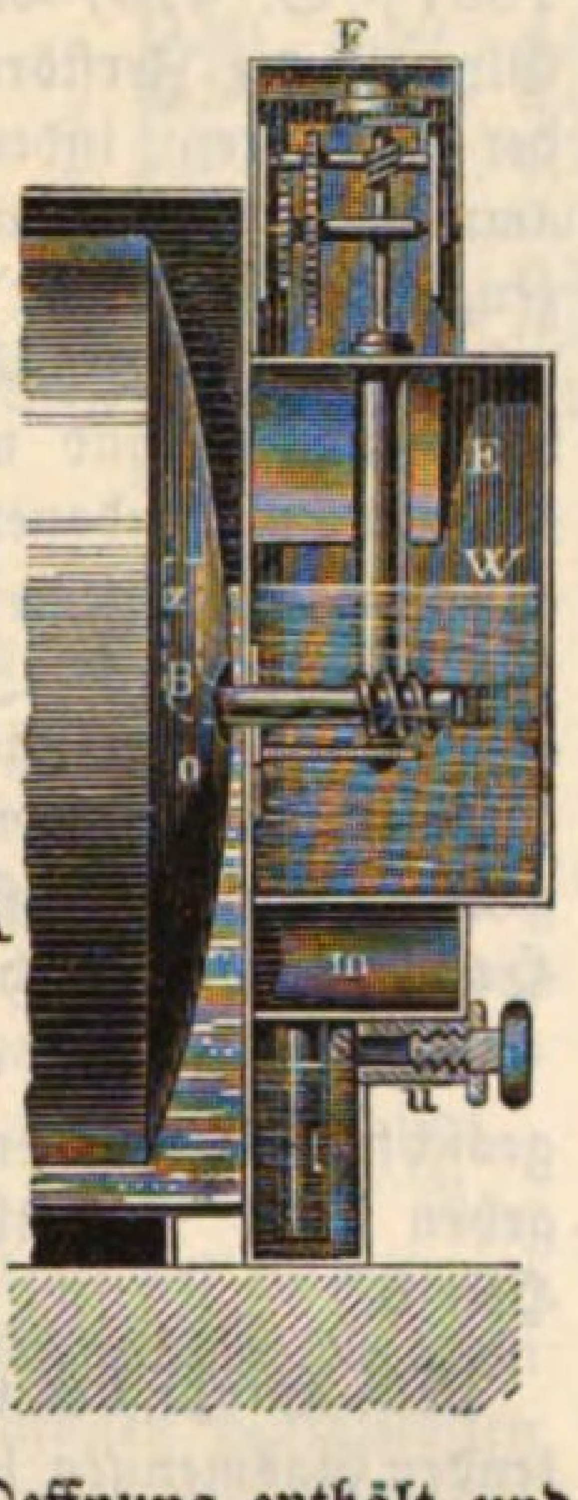


Fig. 1239.



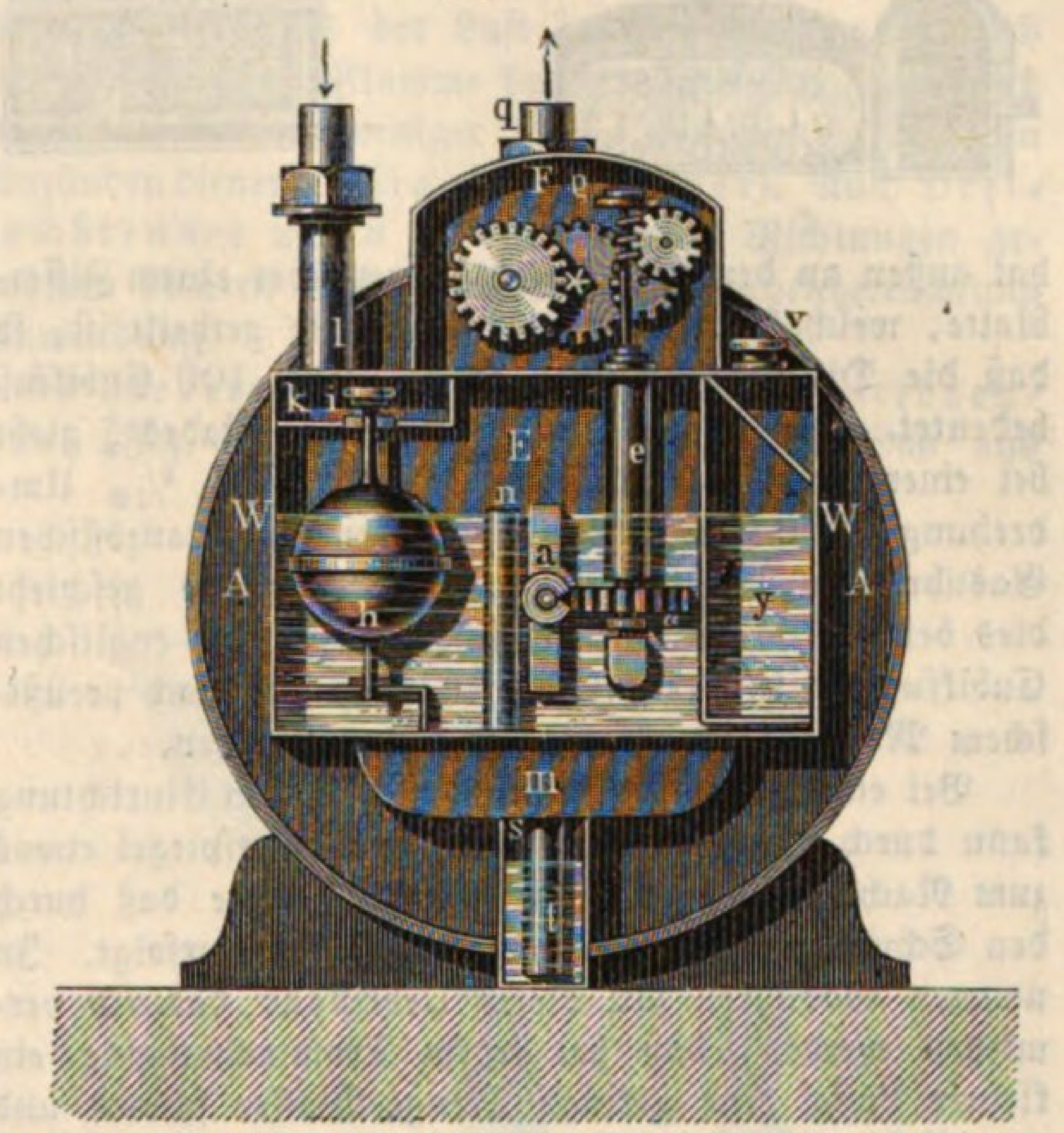
in der Mitte eine ziemlich weite Oeffnung enthält und die Achse frei durchgehen läßt. Durch diese Oeffnung tritt das knieförmig gebogene Zuleitungsrohr, welches über dem Wasserspiegel W sich erhebt. Da er sich über der mittleren Oeffnung befindet, so ist die Trommel von dieser Seite geschlossen und das Gas strömt durch x in den Vorhof, den schmalen, kugelsegmentförmigen Raum zwischen dem gewölbten Boden und der übrigen Trommel über dem Wasserspiegel, indem dasselbe aus der Gasleitungsröhre durch l (Fig. 1238) in das durch Blechwände gebildete Kämmerchen k, von da durch die Oeffnung i in die Vorkammer und aus dieser durch die Röhren n und x in den Vorhof B gelangt. Von hier tritt dasselbe in diejenigen Spalten, die über dem Wasser stehen, begiebt sich unter den schrägen Zwischenwänden hin zur gegenüberliegenden p der Trommel, strömt hier ins Trommelgehäuse AA aus und entweicht durch q nach den Brennern. Scholte's Gasuhr (Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866, S. 702) beruht auf dem Princip der Archimedischen Schraube.

Zur Regulirung des Wasserspiegels, von dessen richtigem Stande die Gasmessung abhängt (S. 1559), dienen besondere Vorrichtungen in der Vorkammer E. Bei zu niedrigem Wasserspiegel schließt ein an der Stange des Schwimmers h befestigtes Ventil die Oeffnung i, wodurch der Gaszutritt in die Uhr abgesperrt und ein Verlöschen der damit in Verbindung stehenden Gaslichter herbeigeführt wird. Dieser Fall ist indeß nicht leicht zu fürchten, da es im Interesse des Gaswerkes liegt, das Sinken des Wasserspiegels durch rechtzeitiges Nachfüllen zu verhüten, damit für eine gewisse Zahl Umgänge nicht zu viel Gas durchgeht. Das Nachfüllen von Wasser findet bei l Statt.

Bei zu hohem Wasserspiegel, welcher zu wenig Gas durch die Uhr gehen ließe, fließt der Ueberschuß davon durch die Röhre n in den Behälter m, aus diesem durch die Röhre t in den unteren kleinen Behälter s und gelangt aus diesem durch die während der Füllung geöffnete Röhre u ins Freie. Da bei dieser Einrichtung s bis zur Höhe von u stets mit Wasser gefüllt bleibt, so kann aus u kein Gas ausströmen oder betrügerischer Weise entnommen werden. Wollte man beim Füllen der Gasuhr das Oeffnen von u unterlassen, so würde bei zu hohem Wasserspiegel Wasser in n treten, die Gaszuführungsröhre x versperren und ein Verlöschen der Gaslichter eintreten.

Ein Zählapparat an der Uhr zeigt die Anzahl Trommelumgänge an, deren Größe so normirt ist, daß jeder Umdrehung $^1/_8$ bis 1 Cubikfuß entspricht. In dem Raume F über der Vorkammer E befindet sich ein Zeigerwerk, welches durch die Achse der Trommel in Bewegung versetzt wird (Fig. 1237, 1238, 1239, 1240, 1241). Eine an der Achse befindliche Schnecke

Fig. 1240.



greift in das Rad α von 40 Zähnen, welches bei jedem Umgange der Trommel um einen Zahn gedreht wird, so daß, wenn ein Umgang der Trommel $^1/_8$ Cubikfuß anzeigt, ein Umgang des Rades α 5 Cubikfuß durchgegangenen Gases entspricht. Die Bewegung von α wird mittelst Achse e auf die daran befestigte Scheibe ϱ verpflanzt, welche in fünf gleiche Theile und deren Hälften eingetheilt ist. Indem sich nun die numerirten Theilstriche an einem Stifte vorüber bewegen, kann man die einzelnen und halben Cubikfuße ablesen. Eine Schnecke an der verticalen Achse greift ins Zahnrad β mit 40 Zähnen ein, welches bei einer Umdrehung $5 \times 40 = 200$ Cubikfuß durchgegangenen Gases entspricht. Ein Drilling γ von 6 Zähnen auf der Achse von β greift ins Rad δ mit 30 Zähnen, so daß eine Umdrehung von δ 1000 Cubikfuß entspricht. Indem ein 6-zähniger Drilling der Radachse δ in ein Rad ζ mit 60 eingreift,

zeigt eine Umdrehung desselben 10000 Cubikfuß Gas an; es folgt dann noch ein Rad, dessen einmalige Umdrehung 100000 Cubikfuß entspricht. Das Rad δ

Fig. 1241.

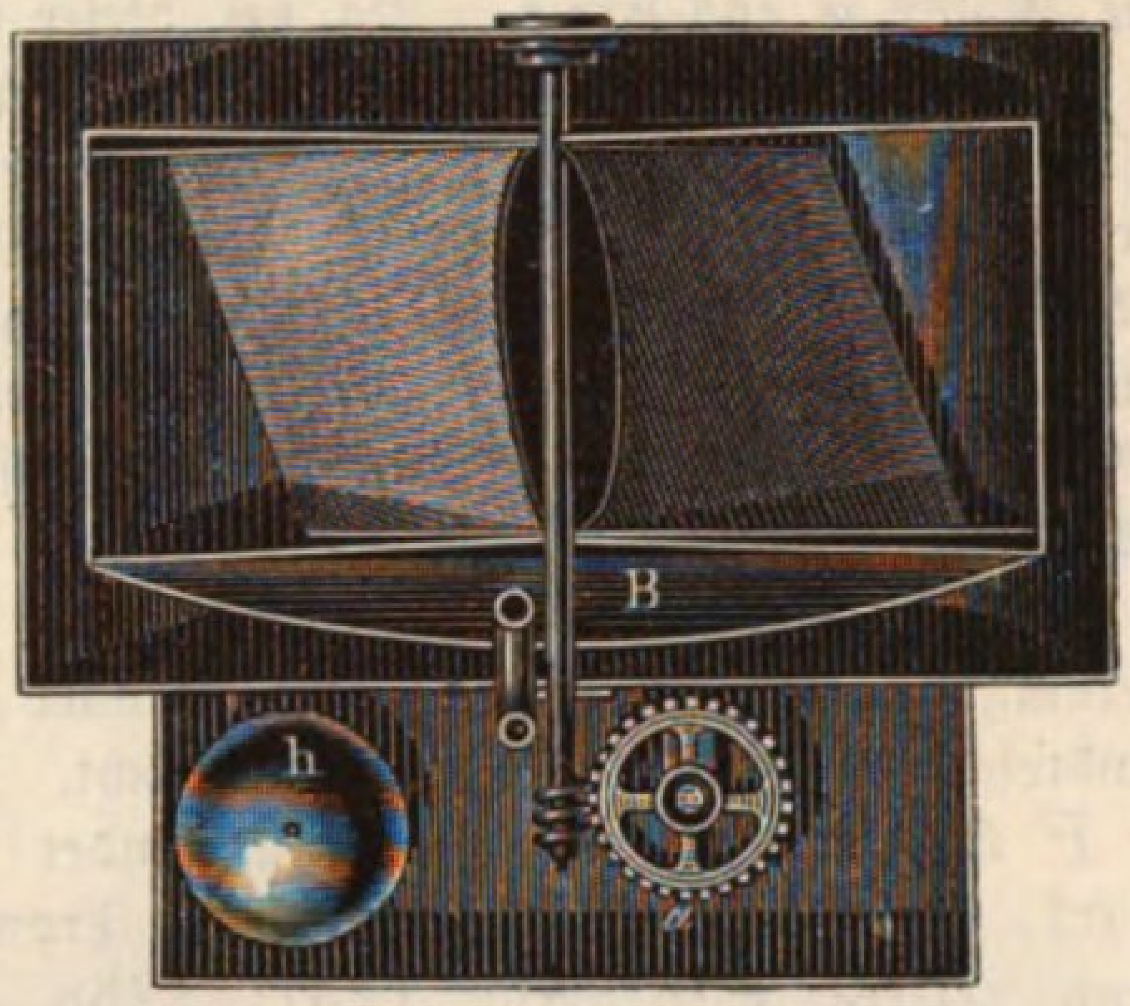
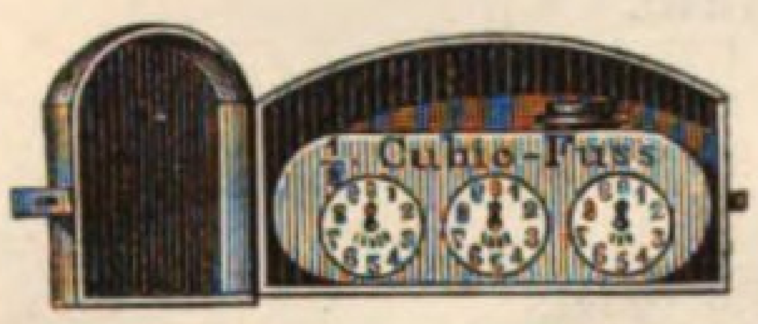
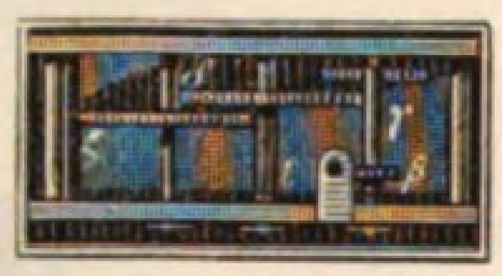


Fig. 1242. Fig. 1243.





hat außen an der Achse einen Zeiger über einem Zifferblatte, welches in 10 numerirte Theile getheilt ist, so daß die Differenz zwischen je 2 Ziffern 100 Cubikfuß bedeutet. Der Zeiger auf der Achse des Rades ζ giebt bei einer ganzen Umdrehung 10000, bei $^1/_{10}$ Umdrehung 1000 Cubikfuß an. Während die französischen Gasuhren in Metermaß eingetheilt sind, so geschieht dies bei englischen und deutschen meist nach englischen Cubikfußen; in Preußen dürfen indeß nur nach preußischem Maß geaichte Gaszähler benutzt werden.

Bei einer Gasuhr von der beschriebenen Einrichtung kann durch Wasserverdunstung der Wasserspiegel etwas zum Nachtheil der Gasanstalt sinken, ohne daß durch den Schwimmer die Absperrung des Gases erfolgt. In neueren Gasuhren soll dieser Uebelstand dadurch vermieden werden, daß bei jedem Trommelumgang ein kleiner Löffel eine geringe Menge Wasser schöpft und zum Ersatz des verdunsteten eingießt, indem der Ueberschuß durch die Röhre n abfließt.

Die Gasuhren müssen völlig horizontal an einem vor Frost geschützten Orte aufgestellt werden. Um letzterem entgegenzuwirken, versetzt man das Wasser wohl mit Weingeist, wo dann aber ein relativ größeres Flüssigkeitsquantum verdunstet. Besser ist Glycerin (Dingler's Journ. 149, 320; 155, 345; Wagner's Jahresber. 1862, S. 711), welches, dem Wasser zugesetzt, den Gefrierpunkt herabdrückt. Lösungen mit 10 Proc. Glycerin gefrieren bei — 1,25°, mit 40 Proc. bei — 17,5° und mit 60 Proc. bei — 35° C. Längere Zeit ($^1/_2$ Jahr und darüber) abgelagertes Glycerin ist frischem vorzuziehen, welches bei saurer Reaction den Apparat zerfressen kann. Es empfiehlt sich noch ein Zusatz von etwas Natron. Gewöhnlich kommt Kalk und säurefreies Glycerin von 16 bis 18° B. zur Verwendung. Nach neueren Erfahrungen (Polyt. Centralbl. 1867, S. 416) begünstigt indeß auch ganz reines Glycerin die Zerstörung der messingartigen Metalltheile der Gasuhren, indem dasselbe aus dem Gas Schwefelammonium aufnimmt, eine Schicht Schwefelmetall erzeugt und bei seiner großen Fähigkeit, Stoffe zu durchdringen, die Dichtigkeit des Schwefelmetallüberzuges beeinträchtigt und mit dem aufgenommenen Schwefelammonium fortdauernd auf die Metalloberfläche wirkt. Kümmel (Journ. f. Gasbel. 1866, S. 374) beobachtete eine solche Zerstörung der Uhren nicht, wohl aber einen allmäligen Absatz von Schleim aus dem Glycerin, wovon dieselben etwa alle 2 Jahre zu reinigen sind. Auch sind Mischungen von Wasser mit Holzgeist und Theerölen empfohlen.

Man prüft die Gasuhren, indem man aus einem geaichten Gasometer bestimmte Luftmengen hindurchgehen läßt. (Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1859, Heft 6.)

Die Größe der Gasuhren muß mit den durchzuleitenden Gasmengen im Verhältniß stehen. Die kleinsten für 3 Gasflammen haben 9 Zoll Durchmesser und $4^1/_2$ Zoll Tiefe der Trommel; für 10 und 20 Flammen resp. 15 und 17 Zoll Durchmesser. Die Stationsuhren (S. 1533) sind die größten; die Trommel macht zweckmäßig nicht mehr als 100 Umgänge pro Minute. Bei zu kleinen Uhren muß sich die Trommel zu rasch bewegen, wobei das Ventil an der Schiebestange durch den raschen Gasstrom mitgerissen und die Einströmungsöffnung i geschlossen werden kann.

Selbst bei richtig normirtem Wasserspiegel können von den Gasuhren unrichtige Angaben gemacht werden in Folge von Zufälligkeiten (Einrosten oder Klemmung des Schwimmers, Festklemmen der Trommel, Beschädigungen im Innern, Entstehung eines Loches im Mantel 2c.), welche die gemessenen Gasmengen zu Gunsten des Publicums, also auf Kosten des Gaswerkes kleiner erscheinen lassen, als sie wirklich gewesen sind *). Es bleibt unter solchen Umständen der Gasfabrik nichts Anderes übrig, als ihr Interesse durch genaue Beaufsichtigung der Gasuhren zu wahren. Damit sie nicht böswillig zurückgedreht werden können, befindet sich an einer passenden Stelle eine Sperrvorrichtung.

*) Heeren, über die Sicherheit der Gasuhren im Polyt. Centralbl. 1859, S. 1070.

Die üblichen Dimensionen der Gasuhren ergiebt nachstehende Tabelle:

		Anzahl der Flammen, für welche die Uhr eingerichtet ist.											
		2	3	5	10	20	30	45	50	60	80	100	150
Durchmesser der Trommel	Zoll	9,00	9,00	12,30	14,75	17,14	19,47	21,50	23,00	23,00	24,80	27,55	31,90
Tiefe der Trommel	„	3,30	4,50	4,90	6,70	9,60	11,00	12,40	12,75	15,50	17,75	19,10	22,45
Durchmesser des Wasserverschlusses	„	2,50	2,50	3,00	3,45	4,35	5,00	5,30	5,90	5,90	6,50	7,45	9,98
Mittelöffnung	„	1,20	1,20	1,70	1,92	2,70	3,03	3,28	3,72	3,72	4,00	4,90	6,00
Wölbung der Vorkammer	„	0,90	1,06	0,84	1,05	1,00	1,30	1,60	1,70	1,70	2,05	2,17	2,49
Tiefe der Einlaßöffnungen	„	0,28	0,30	0,39	0,57	0,58	1,62	0,82	0,95	0,98	0,98	1,50	1,78
Tiefe der Auslaßöffnungen	„	0,43	0,50	0,65	0,90	0,90	1,05	1,22	1,20	1,26	1,50	1,70	2,00
Gelieferte Gasmenge bei 1 Umgang	C.-F.	0,0833	0,125	0,25	0,50	1,00	1,5151	2,00	2,5	3,0303	4,00	5,00	7,6923

2) Trockene Gasuhren haben vor den hydraulischen den Vorzug, daß sie nicht einfrieren und kein normaler Wasserstand zu wahren ist. Indessen lassen sie sich nicht controliren und gestatten somit keinen rationellen Betrieb. Die erste trockene Gasuhr wurde 1820 von Malan erfunden. Neuerdings werden verbesserte trockene Gasuhren z. B. von der London Gas Meter Company in London und Osnabrück geliefert.

Anwendung des Leuchtgases zur Beleuchtung. Die chemischen Vorgänge bei einer brennenden Leuchtgasflamme sind im Wesentlichen dieselben wie bei Flammen aus festen und flüssigen Leuchtstoffen (S. 1297) und hängt der von einer und derselben Gasmenge zu erzielende Lichteffect hauptsächlich von der Menge der zugeleiteten Luft ab. Bei mangelndem Luftzutritt entsteht eine trübe, röthliche, rauchende Flamme; bei einem Ueberschuß daran verbrennt der ausgeschiedene Kohlenstoff zu früh und es entsteht eine sehr heiße, wenig leuchtende Flamme. Die Menge der zuzuführenden Luft und damit die Leuchtkraft hängt ab:

Fig. 1244.



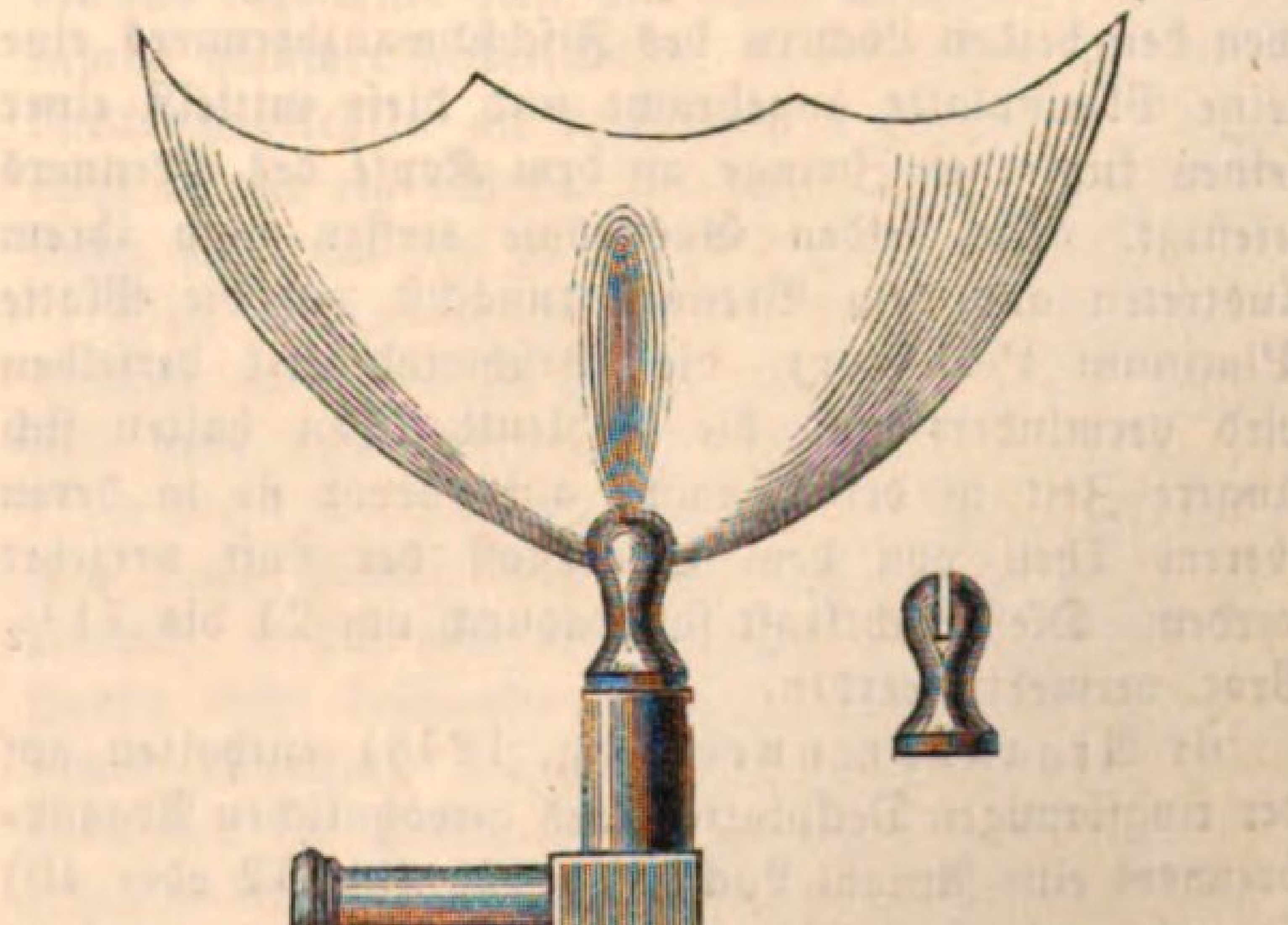
A. von der Gestalt der Flamme, welche wieder von der Form der Ausströmungsöffnung des Brenners hervorgebracht wird. Wollte man das Gas aus einer gewöhnlichen Röhre ausströmen lassen, so würde dasselbe in Gestalt eines massiven Kegels verbrennen, die Luft zu unvollständig in dessen Inneres dringen und die Flamme unter Rußen trübe brennen. Man versieht deshalb das Ende des Gasleitungsrohres mit Brennern aus verschiedenem Material und mit feinen Oeffnungen, die nur immer eine bestimmte Gasmenge mit großer Oberfläche austreten lassen, welche mit der zuzuführenden Luft in ein bestimmtes Verhältniß zu bringen ist.

Als die gebräuchlichsten Brennerformen sind zu erwähnen:

a) Der Einloch- oder Strahlenbrenner (Fig. 1244), dessen Kopf in einer flachen Platte mit $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ Zoll weiter Oeffnung endigt, durch welche das Gas in geradem Strahl von gewöhnlicher Kerzengröße aufsteigt. Diese früher zur Straßenbeleuchtung vielfach angewendete Brennerform ist jetzt wegen zu unvollständigen Eindringens der Luft ins Innere der dadurch trüber brennenden Flamme kaum noch üblich, etwa noch in Tabacksläden, weniger zur Beleuchtung, als zum Anzünden dienend (Cigarrenbrenner). Auch Dreilochbrenner mit 3 in divergirenden Richtungen gebohrten Löchern fanden früher zur Straßenbeleuchtung Anwendung.

b) Fledermaus-, Schlitz- oder Schnittbrenner (Fig. 1245), bei welchem man das Gas aus

Fig. 1245.



einem feinen senkrechten Schlitz im birnförmigen Brenner ausströmen läßt und eine flache, mehr breite als hohe abgeplattete Flamme erhält, die bei gleichem Inhalt mit der vorigen eine weit größere Oberfläche hat. Diese Brenner sind geneigt, bei Luftzug zu flackern. Dadurch daß man zwei Schnittbrenner mit engeren Schnitten als gewöhnlich unter einem Winkel gegen einander treten läßt, entsteht eine Fledermausflamme von bedeutender Leuchtkraft (Zwillingsbrenner), deren Vortheilhaftigkeit aufhört, sobald der normale Gasconsum pro Stunde 4 bis 5 Cubikfuß erreicht.

c) Fischschwanz-, Zweiloch-, Loch-, Manchesterbrenner (Fig. 1246). Die Schlußplatte *a* (Fig. 1247) des Brenners besitzt zwei unter einem

Fig. 1246.

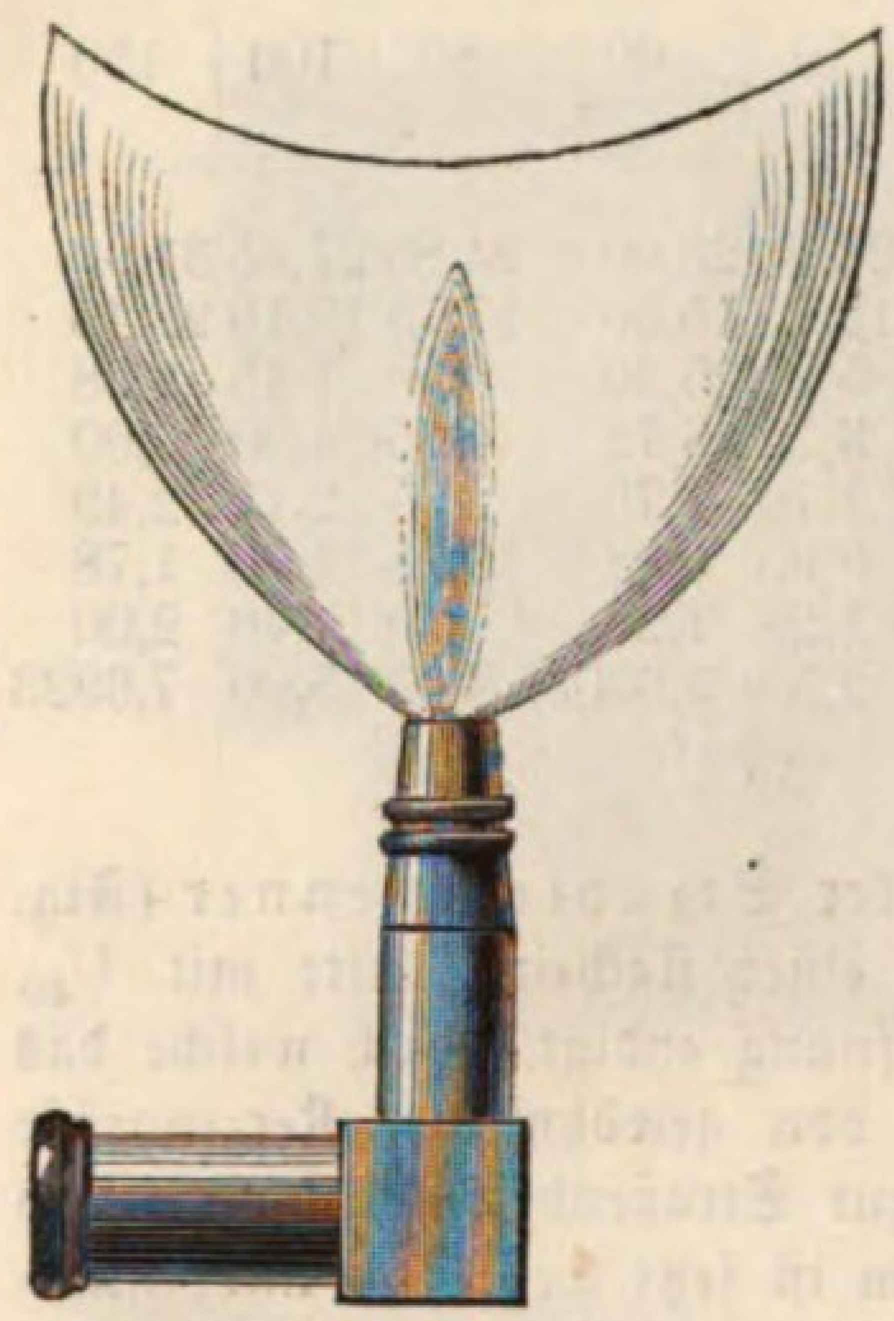
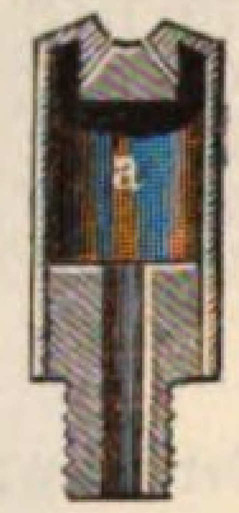


Fig. 1247.

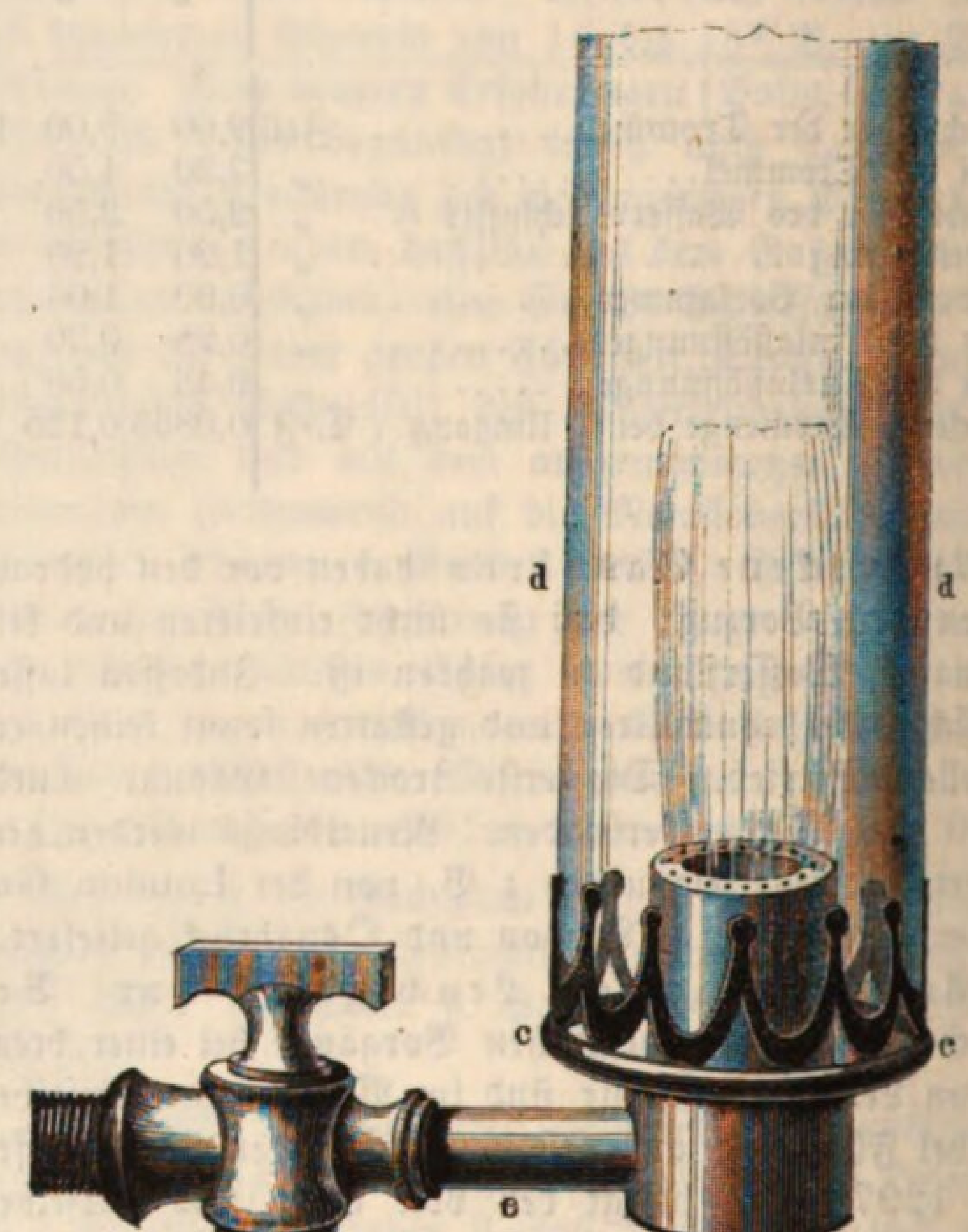


Winkel von 90 bis 100° gegen einander geneigte Oeffnungen, so daß die aus denselben tretenden brennenden Gasströme sich zu einer einzigen flachen, fischschwanzähnlichen Flamme abplatten, deren Ebene senkrecht auf der Ebene der Oeffnungen steht. Brenner mit unter sehr spitzem Winkel angesetzten Löchern (schottische Fischschwanzbrenner) gaben fast parallele Gasströme und eine flache langgestreckte Flamme.

Scholl (Dingler's Journ. 184, 538) hat zwischen den beiden Löchern des Fischschwanzbrenners eine kleine Platinplatte angebracht und diese mittelst einer kleinen kupfernen Zwinge an dem Kopfe des Brenners befestigt. Die beiden Gasströme treffen nach ihrem Austreten aus dem Brenner zunächst auf die Platte (Platinum Perfector), die Geschwindigkeit derselben wird vermindert und die Kohlentheilchen halten sich längere Zeit in der Flamme auf, bevor sie in deren oberem Theil von dem Sauerstoff der Luft verzehrt werden. Die Leuchtkraft soll dadurch um 21 bis 71½ Proc. vermehrt werden.

d) Argandbrenner (Fig. 1248) enthalten auf der ringförmigen Deckplatte eines gewöhnlichen Argandbrenners eine Anzahl Löcher (gewöhnlich 32 oder 40) so nahe neben einander, daß die aus den einzelnen Oeffnungen hervortretenden Flammenstrahlen zu einer einzigen röhrenförmigen Flamme, bei Webster's Brenner (Dingler's Journ. 167, 102) zu einer pilzförmigen Flamme sich vereinigen. Zuweilen ersetzt man die Löcher durch einen feinen ringförmigen Schlitz (Dumasbrenner), wo dann der Brenner leichter auseinander zu nehmen und die den Schlitz bildenden Flächen bequemer zu reinigen sind. Während die vorhergehenden Brenner keines Zugglases bedürfen, so erfordern die Argandbrenner ein solches, damit hinreichend Luft in die innere Flammenröhre gelangt. Läßt man den Zugcylinder weg, so schließt sich der mittlere Raum der Flamme oben und sie rußt; wirkt das Zugglas zu rapide, wenn dasselbe zu eng und zu hoch, so leidet die Lichtintensität durch zu rasches Verbrennen des glühenden Kohlenstoffs. Die Gas- und Petroleumlampen-Cylinder aus Kaliglimmer,

Fig. 1248.



durch Raphael in Breslau angefertigt, finden wegen ihrer einfacheren und praktischeren Construction, sowie wegen ihrer Billigkeit immer mehr Eingang. Sie können, ohne zu springen, der größten Flammenhitze ausgesetzt werden. (Polyt. Centralbl. 1867, S. 688.)

Man regulirt den Luftzug dadurch, daß man denselben entweder unbeschränkt von unten zutreten läßt (Fig. 1248), oder unter der Galerie des Zugglases eine mit Längsschlitzen versehene Blechhülse anbringt, welche den Luftzug beschränkt (Oekonomiebrenner, auch an Dumasbrennern). Die Zugcylinder haben bald eine cylindrische oder abgestumpft conische Form, bald eine ausgebauchte mit einem Metallplättchen, wie beim Liverpoolbrenner (S. 1410) über dem Brenner. Bei letzterer Vorrichtung bedarf das Gas eines größeren Druckes, als bei den gewöhnlichen Argandbrennern, am wenigsten die Dumas- und Oekonomiebrenner.

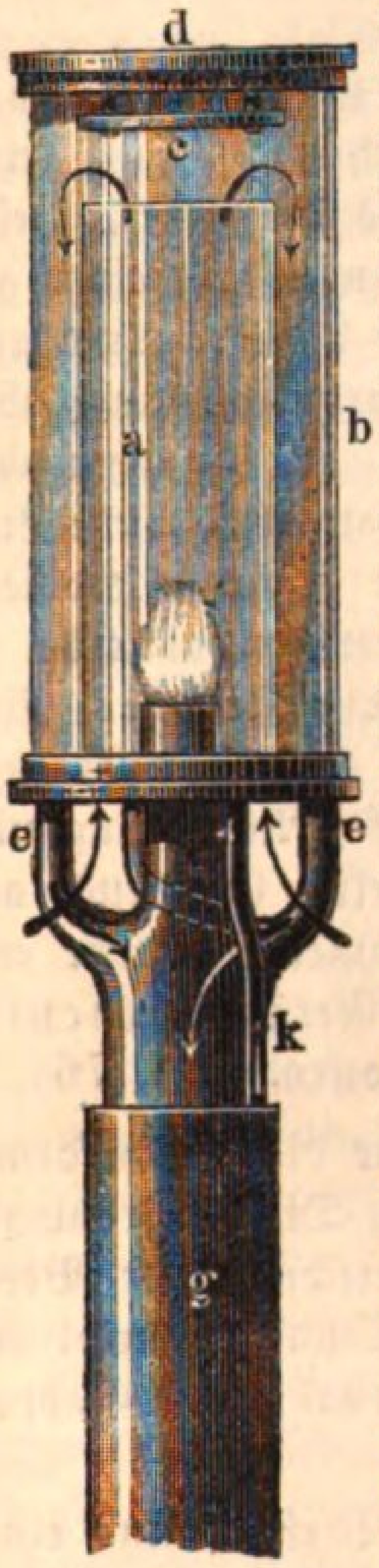
Die Argandbrenner empfehlen sich vor den übrigen durch die Regulirbarkeit des Luftzutritts.

Um den Gaszutritt zu reguliren (z. B. durch Austretenlassen desselben aus einer engeren Brenneröffnung in eine Vorkammer und von da aus einer weiteren Oeffnung in die Flamme) oder auch die Diffusion der atmosphärischen Luft in die Flamme auf ein Minimum zu bringen, hat man an den offenen Brennern (Schnitt- und Lochbrennern) besondere Vorrichtungen angebracht (Sparbrenner)*). Die Brenner von Hall (Wag-

*) Patentbrenner von Oldfield und Dixon in Dingler's Journ. 163, 137. — Sparbrenner in Dingler's

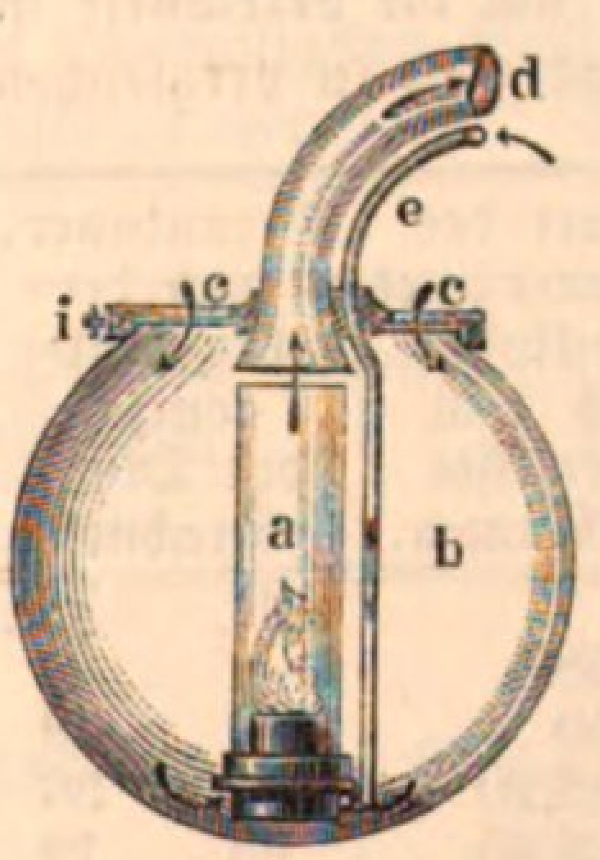
ner's Jahresber. 1865, S. 763) und Küp (Dingler's Journ. 179, 161), mit Vorrichtungen zur Regulirung des Luftzutritts versehen, sollen bedeutend stärkeres Licht als gewöhnliche Brenner ohne Erhöhung des Gasverbrauches geben.

Fig. 1249.



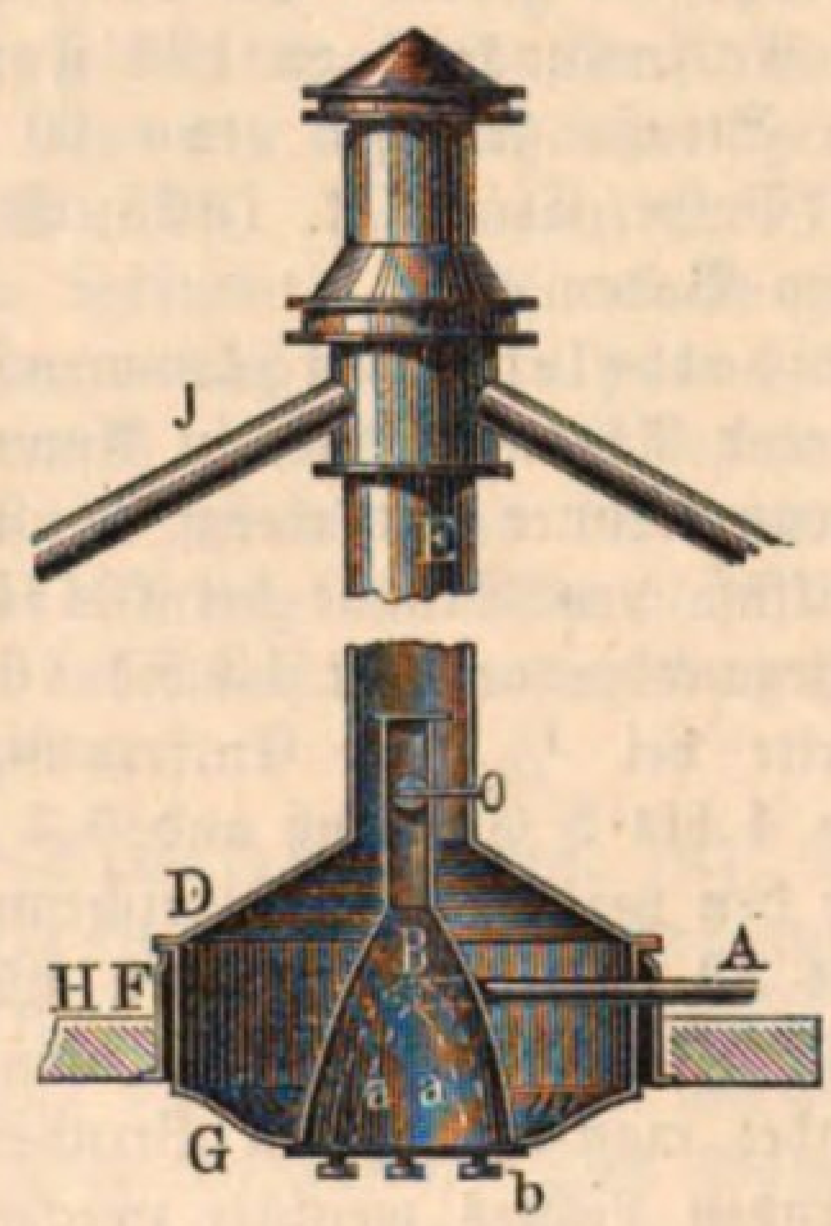
Wo in einem abgeschlossenen Raume viele Gasflammen brennen, können die Verbrennungsproducte und das Erwärmen durch die Gasflammen lästig sein. Zur Beseitigung dieser Uebelstände wendet man z. B. in den Sälen des Londoner Parlamentsgebäudes folgende gleichzeitig ventilirende Vorrichtung (Fig. 1249) an. Das Gas tritt durch *k* in den Brenner, welcher von einem inneren Cylinder *a* und einem äußeren *b* umgeben ist, welch letzterer mit einem Glimmerdeckel *d* und darunter mit einem Schutzglimmerplättchen *c* versehen. Die Verbrennungsproducte ziehen aus dem inneren Cylinder in den äußeren herab durch vier Röhren *e* in die Säule *g*, welche mit einem Schornstein communicirt. — Nach einer anderen Einrichtung von Ruttner (Fig. 1250) ist der Cylinder *a* von einer Glaskuppel *b* umgeben, welche mittelst einer Schraube *i* im Deckel befestigt ist. Der Deckel trägt das Rohr *d* zur Ableitung der Verbrennungsproducte und das Gaszuführungsrohr *e*, welches letztere den Brenner und Glascylinder trägt. Durch die Oeffnungen *c* tritt Verbrennungsluft ein.

Fig. 1250.



King's Sonnenbrenner (Dingler's Journ. 168, 24) gestattet eine ausgezeichnete Ventilation und ist in vielen Clubbhäusern Londons in Anwendung. 5 bis 9 Fischschwanzbrenner *b*, durch die Hauptgasröhre *A* (Fig. 1251) und die Zweigröhren *a* mit Gas gespeist, befinden sich unter einem Trichter *B*, in dessen Stange sich eine Klappe *C* zur Regulirung des Luftzutritts befindet. Dieser Trichter ist mit einem cylindrisch-conischen, in der Decke *HF* befestigten Blechkasten *D* umgeben, dessen bis über das Hausdach *J*

Fig. 1251.



hinausgehendes Verlängerungsrohr *E* die aus dem inneren Trichter hervortretenden Verbrennungsproducte und auch Zimmerluft fortführt. Die untere Oeffnung *G* des Blechkastens ist bis zum Trichter hin durch eine durchbrochene Platte von angemessener Form bekleidet.

Durch Anbringen eines Platindrahtes *) in der Gasflamme hat man deren Helligkeit, ohne Vermehrung des Gasverbrauches, zu erhöhen gesucht; auch soll der Draht einen zu starken Gasdruck schwächen.

Man fertigt die Brenner in verschiedenen Größen an und bezeichnet diese mit einer Nummer. Das Verfahren mancher Fabrikanten, den Consum der Brenner durch Hohlkehlen an denselben zu bezeichnen, gewährt nicht immer ein sicheres Anhalten, weil dieser Bezeichnung meist ein viel zu hoher Druck zu Grunde liegt.

Das Material zu den Brennern ist nicht ohne Einfluß auf deren Wirkung. Schnitt- und Lochbrenner stellt man meist aus Eisen, Argandbrenner aus Messing her. Da derartige Brenner die Wärme gut leiten und durch Rosten leicht eine Verstopfung der Löcher eintritt, so hat man mit Vortheil andere, diese Uebelstände nicht besitzende Stoffe angewendet. Dahin gehören besonders Thon (nach Defries und Bachhoffner im Polyt. Centralbl. 1857, S. 411; Monier's Brenner mit doppeltem Luftzug in Dingler's Journ. 152, 109), Speckstein (Dingler's Journ. 145, 114. 294; 152, 159), Porzellan, namentlich bei Argandbrennern. Graphit hat sich nicht gut bewährt; man setzte Brenner daraus durch Andrücken in weiche Metallmischungen ein, welche leicht abschmolzen.

Was die Auswahl der Brenner betrifft, so richtet sich dieselbe hauptsächlich

1) nach der Beschaffenheit des Leuchtgases. Bei kohlenstoffreicheren Gasen giebt der Loch- oder Fischschwanzbrenner, bei kohlenstoffärmeren der Schnitt- oder Fledermausbrenner einen höheren Effect.

Journ. 180, 442; Stölzl über Sparbrenner in Wagner's Jahresber. 1866, S. 706; Büchner in Dingler's Journ. 180, 442; Kohlrausch in Dingler's Journ. 180, 298.

*) Stamm und Heitz im Polyt. Centralbl. 1859, S. 321; Rühlmann in Dingler's Journ. 158, 21.

2) Nach dem Zweck der Beleuchtung, und zwar sind

a) für Straßenbeleuchtung am zweckmäßigsten Fledermausbrenner, welche bei 4½ bis 5½ Cubikfuß Consum pro Stunde und 0,45 bis 0,50 Zoll preuß. Druck den größten Nutzeffect geben. Die Laternen stellt man zweckmäßig in Entfernungen von 120 Fuß von einander, über die Straße gemessen etwa 10 bis 11 Fuß, nach Penot (Polyt. Centralbl. 1865, S. 1392) 3,7 Meter über dem Boden auf.

b) Für Privatbeleuchtung kommen Fledermaus-, Fischschwanz- und Argandbrenner in Anwendung, und zwar Fischschwanzbrenner mit einem Consum von 3½ bis 4½ Cubikfuß pro Stunde bei 0,475 bis 0,525 Zoll Druck; Argandbrenner mit 12 bis 16 Löchern von 1/32 Zoll Weite bei 1/6 Zoll Entfernung mit einem Verbrauch von 4 bis 5 Cubikfuß und 0,3 bis 0,8 Zoll Druck, je nach den verschiedenen Einrichtungen. Brenner mit 20 bis 32 Löchern consumiren stündlich bis 8 Cubikfuß. Für Zimmerbeleuchtung, namentlich beim Arbeiten, wendet man die offenen Brenner wegen unruhigen flackernden Lichtes weniger zweckmäßig an als Argandsche mit Zugglas, doch läßt sich nach Heeren dem Flackern der ersteren dadurch in Etwas abhelfen, daß man über der Flamme einen Schirm in solcher Höhe anbringt, daß der obere Rand der Flamme sich etwas oberhalb der schrägen Seitenwand des Schirmes, also innerhalb seines cylindrischen Halses befindet.

Zum Anzünden der Gasflammen hat Wilson die Anwendung der Elektricität vorgeschlagen und Hugget einen Apparat zum Anzünden und Auslöschen der Gaslampen erfunden *).

B. Von der Menge des ausströmenden Gases, nach welcher sich die Höhe der Flamme richtet, mit welcher wieder die zuzuführende Luftmenge und somit die Leuchtkraft im Verhältniß steht.

Bei zu niedriger Flamme leuchtet dieselbe in Folge des Luftüberschusses weniger und brennt blau, bei zu großer Höhe wegen Mangels an Luft trübe und nur bei einer gewissen Höhe entwickelt sie den höchsten Lichteffect.

Die Menge des in einer gewissen Zeit aus dem Brenner ausströmenden Gases hängt ab:

1) von der Weite der Brenneröffnungen und der Geschwindigkeit oder dem Druck des ausströmenden Gases. Dasselbe Gasvolum kann erfolgen bei größerem Druck und minderem Querschnitt und umgekehrt, und zwar nimmt unter diesen Verhältnissen der Druck mit Vergrößerung des Querschnittes ab.

Wie zahlreiche Versuche ergeben haben, findet bei weiten Brennern und schwachem Druck eine energischere Lichtentwicklung Statt, als umgekehrt. Beim Ausströmen des Gases aus dem Brenner mit einer gewissen Geschwindigkeit diffundirt in dasselbe Luft und die Verbrennung findet erst in einiger Entfernung über dem Brenner Statt. Diese wächst mit zunehmender Geschwindigkeit, es diffundirt mehr atmosphärische Luft in den Gasstrom, der ausgeschiedene glühende Kohlenstoff verbrennt zu rasch und es entsteht somit bei zu hohem Druck eine wenig leuchtende blaue Flamme. Eine übergroße Geschwindigkeit des Gases kann das Entzünden des Gasstromes wegen zu starker Abkühlung und Bewegung verhindern. Durch starken Gasdruck auf 14 bis 20 Zoll Höhe getriebene Flammen sind sehr empfindlich für hohe Töne und scharfe Geräusche (sensitive Flamme nach Dingler's Journ. 186, 76).

Die passenden Druckverhältnisse für die verschiedenen Brenner sind weiter unten angegeben. Die ausströmende Gasmenge ist proportional dem Querschnitt der Brenneröffnung, direct proportional der Quadratwurzel aus dem Druck und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht.

Ist der zur möglichst günstigen Verbrennung eines Gases erforderliche Druck bekannt, so läßt sich daraus bei Anwendung desselben Brenners der Consum des Gases berechnen. Die folgende Tabelle von Fyfe enthält die Resultate von Versuchen, die er mit einem Strahlenbrenner von 1/33 Zoll Oeffnung und 5-zölliger Flamme anstellte, um die berechnete und wirkliche Ausströmungsgeschwindigkeit zu vergleichen:

Nr.	Durch Chlor verdichtbare Menge des Gases in Procenten.	Druck am Brenner in Zollen.	Quadratwurzeln des Drucks.	Dauer des Consums eines Cubikfußes nach dem Gasmesser in Minuten.	Brenndauer, nach der Quadratwurzel des Drucks berechnet. Min.	Sec.
1	24	0,42	0,06480	58	—	—
2	8	1,22	0,11045	50	49	49
3	11,5	0,80	0,08944	59,20	61	36
4	13	0,76	0,08717	63,40	63	12
5	15	0,64	0,08000	69,6	68	48
6	15	0,72	0,08485	65,5	64	54
7	15	0,63	0,07937	69,24	68	40
8	15	0,60	0,07745	72	71	—
9	17	0,56	0,07489	72,20	71	15
10	23	0,40	0,06324	88,53	87	—
11	24	0,38	0,06164	90,50	90	48
12	19	0,50	0,07071	77,30	77	48
13	22	0,46	0,06782	81,40	81	—
14	12	0,79	0,08888	62,30	61	58
15	22,75	0,38	0,06164	90,50	89	18
16	12	0,72	0,08485	65	64	54

*) Wilson in Dingler's Journ. 158, 25; Hugget in Dingler's Journ. 161, 98.

Das Mittel der Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen ist daher nur 42 Secunden. Bei diesen Versuchen wurde das Gas Nr. 1, dessen Ausströmungsgeschwindigkeit vorher durch zahlreiche Versuche ermittelt war, zum Typus gewählt und mit diesem alle übrigen verglichen.

2) Von dem specifischen Gewichte des Leuchtgases, indem unter gleichen Umständen von dünneren Gasen mehr ausströmt, als von dichteren. Mit abnehmendem specifischen Gewichte muß deshalb bei gleichbleibendem Druck die Ausflußöffnung kleiner werden und umgekehrt; bei gleicher Brenneröffnung entspricht dem leichteren Gase ein geringerer Druck. Bei unverändertem Druck und demselben Brenner wird das Gas um so rascher verzehrt, je leichter es ist, wie nachstehende Zusammenstellung von Fyfe ergiebt:

Spec. Gew.	Brenndauer. Minuten.
0,620	55
0,627	64
0,645	66
0,659	67
0,704	77
0,740	91
0,836	106

3) Vom Kohlenstoffgehalt des Gases, indem zu einer gewissen Lichtentwicklung von kohlenstoffreicherem Gas ein geringerer Gasstrom erforderlich ist, als von einem kohlenstoffärmeren. Je kohlenstoffreicher also ein Gas, desto geringer seine Ausströmungsöffnung.

Nach Vorstehendem ist es zur Erzielung des höchsten Lichteffects wesentlich, daß das Gas mit einem gewissen sich gleich bleibenden Drucke ausströmt. Da nun der Druck in den Röhrenleitungen zu verschiedenen Zeiten Schwankungen unterworfen ist (derselbe wächst z. B. von der Dämmerung ab), denen man nicht ins Einzelne folgen kann, so muß man sich auf dem Gaswerke damit begnügen, den Druck mehrmals im Laufe des Abends so zu reguliren, daß er sich dem Normaldruck möglichst nähert und an der ungünstigsten Stelle nicht unter den zulässigen Minimaldruck herabgeht. Nach Schilling (l. c. S. 103) richtet man für Steinkohlengas den Druck zweckmäßig so ein, daß derselbe vor der Gasuhr des Brenners 0,65 Zoll beträgt, wo dann am Ausgang noch 0,4 Zoll bleiben, indem die Gasuhr etwa 0,15 und der Weg zum Brenner 0,1 Zoll wegnehmen.

Zur Regulirung des Gasdruckes an den Brennern dient ein mehr oder weniger zu öffnender Zulaßhahn darunter. Um bei großen Brennern nicht mehr als ein bestimmtes Gasquantum zu verbrauchen, bringt man unter den Brennern zwei Hähne an. Der untere Hahn wird mittelst eines Schraubenschlüssels ein für alle Mal so gestellt, daß bei dem gewöhnlichen Drucke in der Leitung die bestimmte Menge Gas aus dem Brenner ausströmt, wenn der obere Hahn vollständig geöffnet ist.

Kukla (Dingler's Journ. 161, 99) hat einen selbstregulirenden Gasbrenner angegeben, Ferguson (Dingler's Journ. 157, 117) einen solchen zur Regulirung des Druckes, somit des Gasverbrauches und Lichtes jedes Brenners. Den Gasregulatoren in den Röhrenleitungen ähnlich ist der Gasbrennregulator von Schäfer und Walcker (Dingler's Journ. 155, 659).

Die Leistungen verschiedener Brenner*) sind unter Anderm von Fyfe, Heeren, Frick, Marx, Büchner und Rückeisen und Schilling geprüft und dabei nachstehende Resultate gewonnen.

Fyfe verglich eine Reihe verschiedener Brenner mit dem einfachen Strahlenbrenner, der bei einer Höhe der Flamme von 5 Zoll in einer Stunde genau einen Cubikfuß Gas unter einem Drucke von 1,7 Zoll Wasser consumirte.

Ein Argandbrenner mit 24 Löchern von $^1/_{40}$ Zoll Weite, wobei der Durchmesser des Löcherkreises $^7/_8$ Zoll, der des mittleren Luftcanals $^6/_8$ Zoll, der des Zugglases 1,7 Zoll betrug, wurde zuerst mit dem Strahlenbrenner verglichen; bei den Angaben ist der Consum und die Leuchtkraft des Strahls zu 100 angenommen und die übrigen Werthe hierauf berechnet.

Höhe der Flamme	$1^1/_2$ Zoll.	$1^3/_4$ Zoll.	$2^1/_2$ Zoll.	3 Zoll.	$3^1/_2$ Zoll.
Consum	340	300	375	414	436
Licht	265	285	551	744	800

Argandbrenner mit $42^1/_{50}$ Zoll weiten Löchern, Durchmesser des Luftcanals $^{17}/_{20}$ Zoll, des Löcherkreises $^{21}/_{20}$ Zoll.

Höhe der Flamme	1 Zoll.	$1^1/_2$ Zoll.	2 Zoll	$2^3/_4$ Zoll.	$3^1/_2$ Zoll.
Consum	285	315	400	480	545
Licht	214	324	530	703	994

Beide Brenner zeigen daher bei einer Flammenhöhe von $3^1/_2$ Zoll auf gleichen Consum berechnet keine Verschiedenheit in der Leuchtkraft, während das Licht des Strahlenbrenners bei gleichem Consum sich zu dem der Argandbrenner wie 100 : 182 verhält.

Der Fledermausflügel gab bei verschiedenen Flammenhöhen folgende Resultate:

*) Heeren in Dingler's Journ. 137, 36; Frick ebendas. 136, 305; Marx ebendas. 137, 49; Büchner und

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.	Etw. kleinerer Brenner.	Versuch 2.
Consum	187	230	375	214	353
Licht	262	340	616	288	562

Auch bei diesem Brenner zeigt es sich, daß die Leuchtkraft um so höher sei, je größer die Flamme ist. Bei gleichem Consum verhält sich die Lichtstärke des Strahls zu dem Fledermaus- und zum Argandbrenner wie 100 : 164 : 182.

Beim Fischschwanzbrenner stellten sich im Vergleich zu obigem Strahlenbrenner folgende Zahlen heraus:

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
Consum	230	214	218
Licht	316	298	316

Der Gewinn verhielt sich daher mit dem Strahlenbrenner verglichen wie 140 : 100, wonach also bei gleichem Consum der Fischschwanz- zwischen Strahlen- und Fledermausbrenner placirt wird.

Eine andere Reihe von Versuchen wurde von Heeren mitgetheilt*). Er verglich die verschiedenen Brenner mit dem Licht einer Moderateurlampe, die in einer Stunde 18,85 Grm. Oel verbraucht, der größere Durchmesser des Brenners war 0,45 rheinl. Zoll, der kleinere 0,31 Zoll. Die Höhe der Flamme wurde constant auf $3\frac{2}{3}$ Zoll erhalten. Die Leuchtkraft der Lampe verhält sich zu der eines Talglichtes mit dünnem Docht, welches stündlich 9,12 Grm. Talg verzehrt, wie 305 : 100; bei gleichem Consum von Oel und Talg verhält sich die Leuchtkraft des ersteren zu der des letzteren wie 100 : 147.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung des Brenners.	Druck in rheinl. Linien.	Breite der Flamme in Zollen.	Höhe der Flamme Zoll.	Stündlicher Gasverbrauch in engl. Cubikfuß.	Lichtstärke der Gasflamme im Verhältniß zur Oellampe.	Lichtstärke der Gasflamme im Verhältniß zu der eines Talglichtes 6 aufs Pfund.	Menge von Talg in Gramm, welche mit 1 Cubikfuß Gas gleiche Lichtmenge giebt.
Messingener Argand, 12 Löcher	$1\frac{1}{4}$	—	$5\frac{1}{2}$	5,510	3,22 : 1	9,82 : 1	270
Porzellan-Argand, 32 Löcher	3	—	$3\frac{1}{3}$	5,55	3,76 : 1	11,41 : 1	303
Fledermausbrenner mit weitem Schnitt	5	$4\frac{1}{6}$	3	7,12	3,5 : 1	10,67 : 1	224
	4	$3\frac{2}{3}$	$2\frac{1}{2}$	5,57	2,8 : 1	7,54 : 1	229
	3	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	4,64	2,4 : 1	7,32 : 1	238
	2	$2\frac{1}{8}$	$2\frac{1}{4}$	2,90	1,4 : 1	4,27 : 1	220
Fledermausbrenner mit engem Schnitt	5	$4\frac{1}{6}$	$2\frac{1}{6}$	5,72	2,32 : 1	7,07 : 1	183
Dreilochbrenner...........	2	—	4	5,39	1,68 : 1	5,12 : 1	142
Fischschwanzbrenner Nr. 2..	5	$1\frac{3}{4}$	2	3,13	0,68 : 1	2,07 : 1	96
	4	$1\frac{1}{2}$	2	2,80	0,61 : 1	1,86 : 1	101
	3	$1\frac{3}{8}$	$1\frac{7}{8}$	2,36	0,53 : 1	1,62 : 1	101
	2	$1\frac{1}{6}$	$1\frac{3}{4}$	2,00	0,43 : 1	1,32 : 1	96
Fischschwanzbrenner Nr. 3..	5	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{2}{3}$	4,18	1,03 : 1	3,14 : 1	112
	4	2	$2\frac{1}{2}$	3,72	0,92 : 1	2,80 : 1	113
	3	$1\frac{3}{4}$	2	3,20	0,86 : 1	2,62 : 1	123
	2	$1\frac{3}{8}$	2	2,57	0,66 : 1	2,00 : 1	117
Fischschwanzbrenner Nr. 4..	5	$2\frac{1}{2}$	3	5,64	2,02 : 1	6,16 : 1	164
	4	$2\frac{3}{8}$	$2\frac{7}{8}$	5,00	1,90 : 1	5,80 : 1	174
	3	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	4,10	1,70 : 1	5,18 : 1	189
	2	$1\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{2}$	3,61	1,35 : 1	4,12 : 1	171
Fischschwanzbrenner Nr. 5..	5	3	$3\frac{1}{3}$	6,54	2,62 : 1	8,00 : 1	183
	4	$2\frac{2}{3}$	3	6,52	2,30 : 1	7,00 : 1	190
	3	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{2}{3}$	4,42	2,04 : 1	6,22 : 1	211
	2	2	$2\frac{2}{3}$	4,00	1,56 : 1	5,33 : 1	200
Schott. Fischschwanzbrenner.	5	$\frac{2}{3}$	$5\frac{1}{4}$	2,66	6,84 : 1	2,56 : 1	144
	4	$\frac{2}{3}$	$4\frac{7}{8}$	2,11	0,76 : 1	2,32 : 1	165
	3	$\frac{5}{8}$	$4\frac{3}{4}$	1,46	0,65 : 1	2,00 : 1	206
	2	$\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{3}$	1,21	0,48 : 1	1,46 : 1	181
	1	$\frac{3}{8}$	3	1,06	0,25 : 1	0,81 : 1	115 **)

Rückeisen ebendas. 136, 369; Schilling im Polyt. Centralbl. 1860, S. 1469; Supplement zu Prechtl's techn. Encyklopädie 1861, Bd. 3, S. 265.

*) Mittheilungen des hannöverschen Gewerbevereins 1855, S. 109.

**) Andere Versuche, deren specielle Beschreibung aber

Folgende Brenner kamen zur Anwendung:

1) Argandbrenner von Messing mit 12 Löchern von 0,95 Millimeter Weite in einem Abstand von 0,19 Zoll unter einander.

2) Argandbrenner von Porzellan mit 32 Löchern von 0,49 Millimeter Weite; Durchmesser des Löcherkreises 0,67 Zoll.

3) Fledermausbrenner. Weite des Schnitts 0,32 Millimeter; Durchmesser des Kopfes 0,33 Zoll; Tiefe des Schnitts 0,26 Zoll.

4) Fledermausbrenner. Weite des Schnitts 0,24 Millimeter; Durchmesser des Kopfes 0,35 Zoll; Tiefe des Schnitts 0,25 Zoll.

5) Dreilochbrenner. Weite der Löcher 1,3 Millimeter.

6) Schottischer Fischschwanzbrenner. Weite der Löcher 0,77 Millimeter; Winkel, unter welchem sie gegen einander geneigt sind, = 5°.

7) Fischschwanzbrenner Nr. 2. Weite der Löcher 1,07 Millimeter; Winkel, den die Bohrungen mit einander machen, 100°.

8) Fischschwanzbrenner Nr. 3. Weite der Löcher 1,19 Millimeter; Winkel 90°.

9) Fischschwanzbrenner Nr. 4. Weite der Löcher 1,28 Millimeter; Winkel 100°.

10) Fischschwanzbrenner Nr. 5. Weite der Löcher 1,38 Millimeter; Winkel 90°

Der Werth der Brenner stellt sich nach Vorstehendem wie folgt:

Argandbrenner	303
Schnittbrenner	238
Fischschwanzbrenner Nr. 5 (größter)	211
„ „ 4	189
„ „ 3	123
„ „ 2	101

Frick's Versuche sind auf verschiedene Fledermausbrenner (von Messing, von Eisen, mit mittelbreiter, tulpenförmiger und breiter Flamme von verschiedener Größe), eiserne Fischschwanzbrenner, messingene Dumasbrenner und Porzellan-Argandbrenner mit 30 Löchern in einem Kreise von 16,5 Millimeter Durchmesser ausgedehnt. Bei offenen Brennern ohne Zugglas nimmt der Nutzeffect bis zu 10 Millimeter Druck zu, dann wieder ab. Weite Brenner sind vortheilhafter als enge und vertragen einen höheren, bis 25 Millimeter (1 Zoll) steigenden Druck. Fischschwanzbrenner geben auch unter niederem Druck eine gute Flamme. Argandbrenner mit Zugglas geben den höchsten Effect bei möglichst hoch gehaltener Flamme, wobei dieselbe aber nicht raucht, ertragen jedoch nur geringen Druck. Ausströmungsöffnungen in Porzellanbrennern lassen sich enger machen, weil sie sich nicht wie Metalle durch Oxydation verstopfen, und deshalb kann man die Zahl der Löcher von sonst 12 auf 30 bringen, in Folge dessen bei gleichem Gasverbrauch eine schönere und intensivere Flamme entsteht; es sollen jedoch die Porzellanplatten porös werden. Der Werth einiger Brenner stellt sich in folgenden Zahlen dar:

Argandbrenner	1501
Schnittbrenner Nr. 1 (größter)	1305
„ „ 4	1144
„ „ 2	998
„ „ 3	993
„ „ 5	755
Fischschwanzbrenner	1034

Nach Marx' Versuchen verbraucht ein Brenner für gleiche Helligkeit bei hohem Druck mehr Gas als bei niederem, und zwar muß der Druck bei Argandbrennern niederer sein als für Flachbrenner.

Büchner's und Rückeisen's Versuche bestätigen das Zunehmen der Leuchtkraft beim Ausströmen des Gases aus großen Brennern mit weiten Oeffnungen und unter schwachem Druck; die größeren Sorten der Schnitt- und Fischschwanzbrenner geben, wenn dieselben durch theilweises Schließen des Hahnes auf einen geringeren Gasverbrauch regulirt werden, eine fast bis doppelt größere Lichtstärke, als wenn man dieselbe Gasmenge durch einen kleineren Brenner bei völlig offenem Hahne ausströmen läßt.

Durch alle diese Versuche wird erwiesen, daß beim Verbrauche gleicher Gasmengen der Argandbrenner den größten Lichteffect liefert, dann folgen die großen Schnittbrenner, dann die großen Fischschwanzbrenner und zuletzt die kleineren Sorten letzterer beiden Brennerarten.

Anwendung des Leuchtgases zur Heizung. Dadurch, daß man das Leuchtgas vor der Verbrennung mit Luft mischt, verliert dasselbe die Eigenschaft, Ruß abzusetzen, und giebt eine wenig leuchtende, sehr heiße Flamme.

Es ist bereits (S. 401) von der Heizung mit Leuchtgas die Rede gewesen*) und mögen hier nur noch einige in chemischen Laboratorien für Leuchtgas benutzte Geräthschaften**) folgen:

Argand'scher Brenner (Fig. 1252) mit kupfernem Cylinder und darauf befestigtem Drahtnetz, unterhalb dessen sich Luft und Gas mischen. Durch letzteres dringt dann eine sehr heiße Flamme. Das Drahtnetz muß immer in gutem Stande erhalten werden.

Heeren's Gebläselampe (Fig. 1253 u. 1254). *aa* der Tisch, auf welchem ein Klotz *b* durch Schrauben befestigt ist; *c* das von dem Blasebalg herkommende Rohr, *d* ein kurzes Rohr von vulcanisirtem Kautschuk, welches den Wind dem Blaserohr *e* der Lampe zuführt. Dieses ist oben mit einer aufgeschraubten Spitze versehen, deren Oeffnung die Weite einer dicken Stecknadel haben kann. Es ist nöthig, daß mehrere solcher Spitzen mit verschiedener Weite der Oeffnung vorhanden sind, damit man für größere Flammen eine weitere, im entgegengesetzten Fall eine engere anwenden könne. Um

zu weit führen würde, finden sich in Dingler's Journ. 136, 305. 369 und 137, 49.

*) Verwendung des Leuchtgases zum Heizen der Kirchen: Schnuhr in Dingler's Journ. 164, 32; Endenthum im Polyt. Centralbl. 1859, S. 969; Schilling, Gasbeleuchtung S. 119; Vogel, Einfluß der Drahtgitter auf den Heizeffect der Gasflamme in Dingler's Journ. 164, 341; Elsner ebendas. 142, 210; Desaga ebendas. 143, 340; Dampferzeugung durch Leuchtgas in Dingler's Journ. 185, 321.

**) Desaga's Preisverzeichniß Nr. 5 der Bunsen'schen Apparate (Braunschweig, bei Vieweg 1863) enthält Zeichnungen von Bunsen's Leuchtgas-Apparaten zum Kochen und Erhitzen.

auch die Mündung des Blaserohrs beliebig höher und niedriger stellen zu können, ist dasselbe bei *f* mit einer gezahnten Stange und einem Trieb versehen. Gerade um diese Bewegung zu gestatten, ist das elastische Rohr erforderlich.

Fig. 1252.

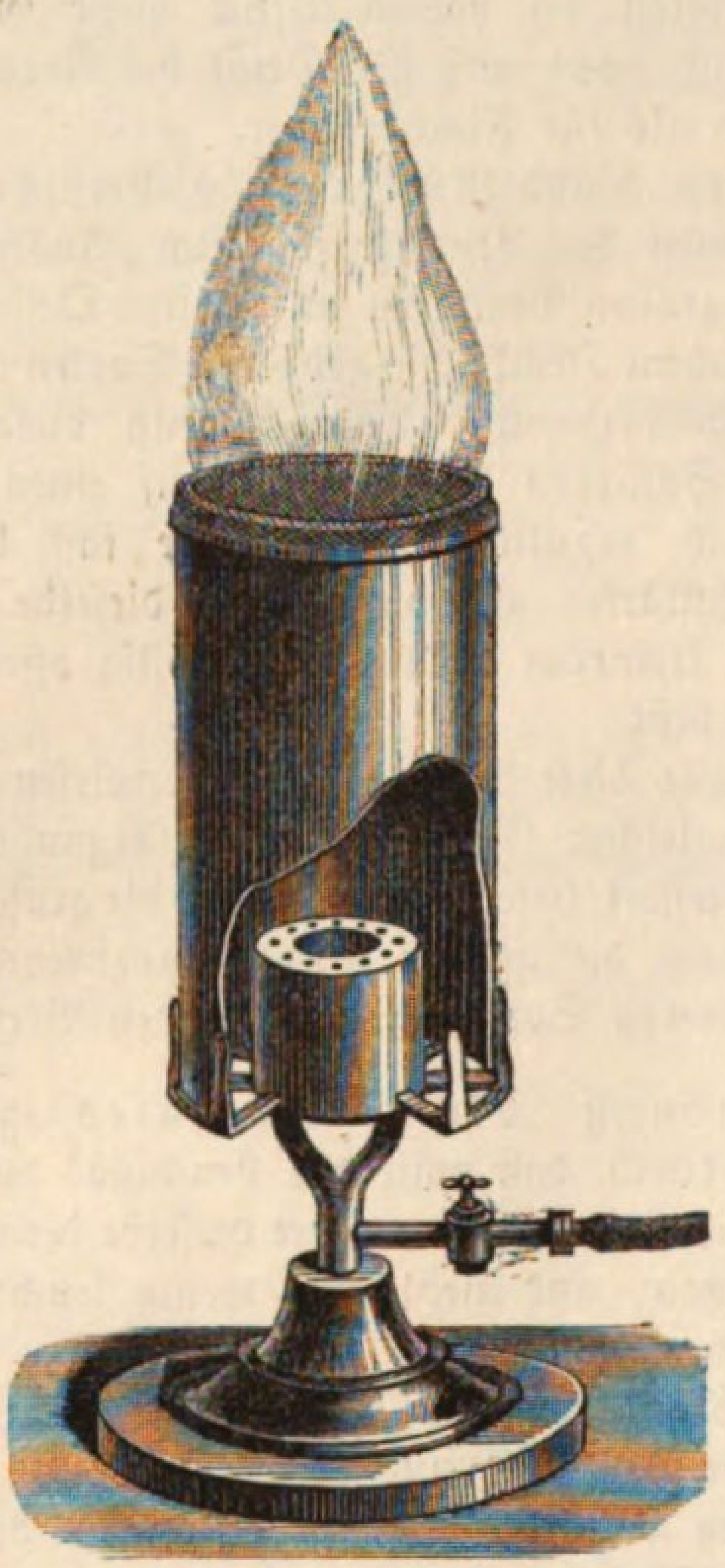
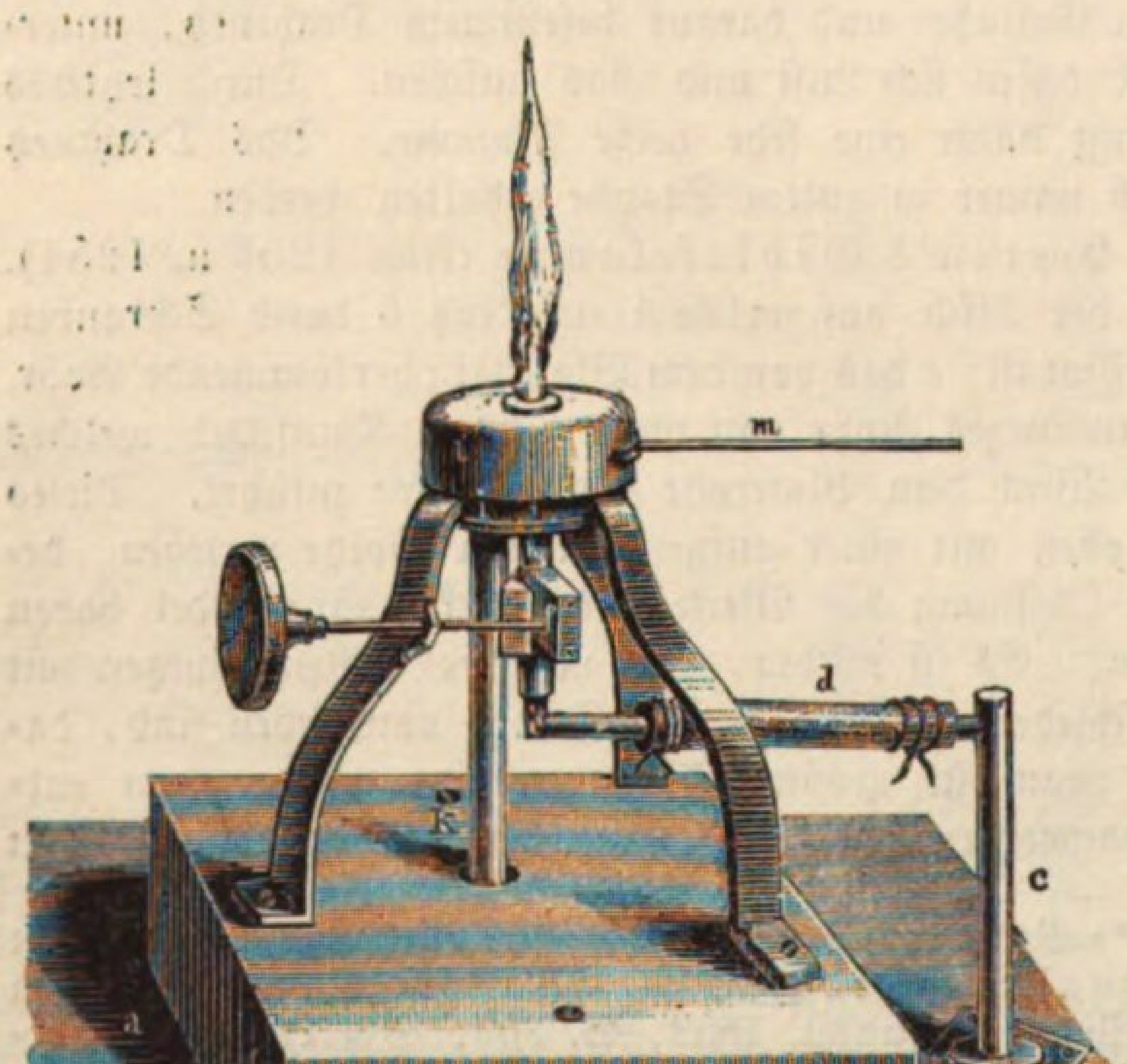


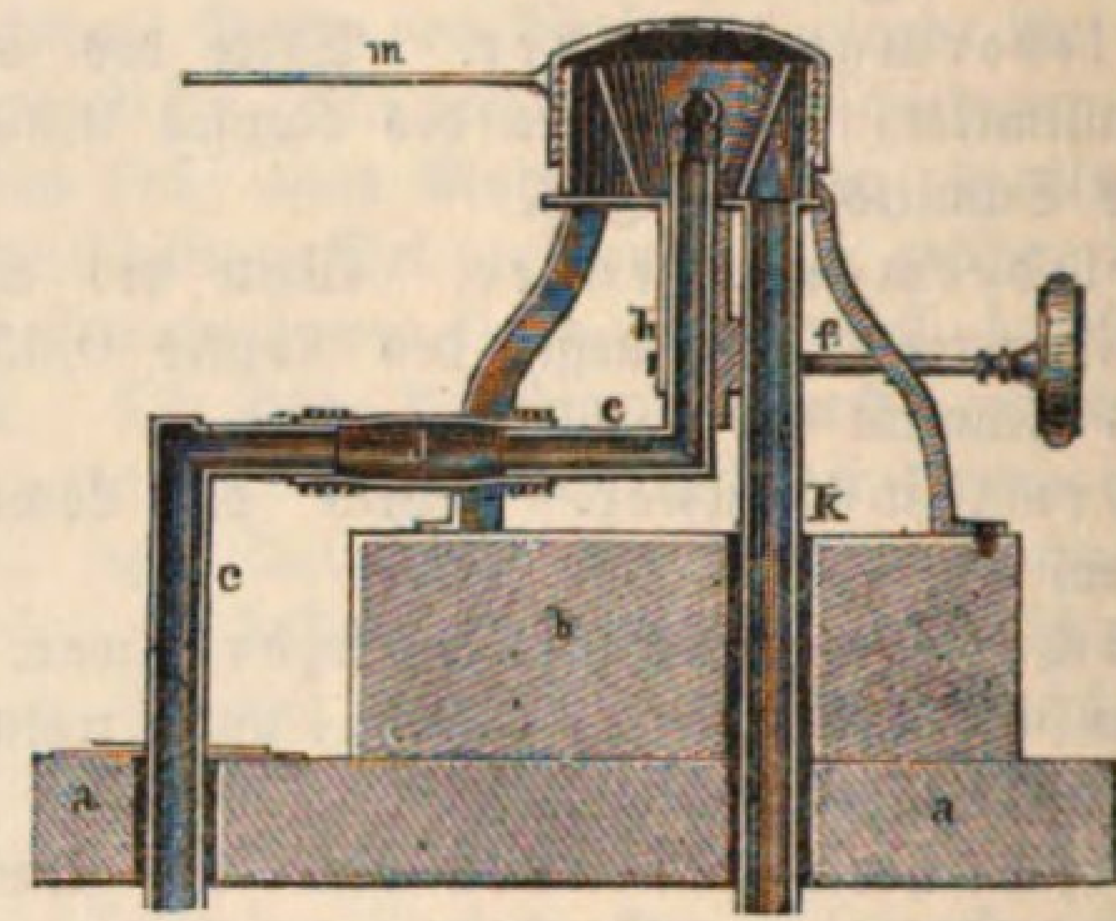
Fig. 1253.



Das obere Ende des Blaserohres geht durch den Boden eines nach oben sich erweiternden messingenen Conus *g*, welcher unten einen längeren Rohransatz *h* enthält, worin sich das Blaserohr leicht und ohne erhebliche Reibung auf und ab schieben läßt.

Das Gas gelangt durch die messingene Röhre *k* in den cylindrischen, ebenfalls von Messing gemachten Behälter *i*, welcher an der Außenseite ein langes Schrau-

Fig. 1254.



bengewinde enthält, um so mittelst eines Deckels *l* geschlossen zu werden, den man je nach Erforderniß höher und niedriger schrauben kann, zu welchem Ende er mit einem Arm *m* versehen ist. In der Mitte dieses oben etwas gewölbten Deckels ist eine Oeffnung für die Flamme. Wünscht man, um den größtmöglichsten Effect zu erlangen, Versuche mit größeren und kleineren Oeffnungen anstellen zu können, so ist es gut, das Loch im Deckel ziemlich weit zu machen und verschiedene kleine, genau hineinpassende Platten mit verschieden weiten Oeffnungen vorräthig zu haben. Hat man einmal die passendste ermittelt, so kann sie für große und kleine Flammen immer beibehalten werden. Der Deckel ferner muß sich so weit herabschrauben lassen, daß er sich an den oberen Rand des Conus *g* fest anlegt, in welchem Fall der Ausfluß des Gases ganz gehemmt ist, und daß er also die Stelle eines Hahnes versteht. Je nachdem man also den Arm *m* links oder rechts dreht, hat man es mit größter Leichtigkeit in seiner Gewalt, das Ausströmen des Gases, mithin die Größe der Flamme zu reguliren.

Fig. 1253 stellt die Lampe dar, so wie sie mit einer großen Flamme brennt; schraubt man auf das Windrohr eine Spitze mit feiner Oeffnung und läßt nur wenig Gas ausströmen, so erhält man eine ganz spitze, ausgezeichnet schöne Löthrohrflamme.

Erlenmeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 70) hat den Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Lampen für organische Analyse zweckmäßig verbessert.

Noch mag der Anwendung des Leuchtgases als Motor für eine Maschine (Gasmaschine) Erwähnung geschehen. In einem stehenden Cylinder befindet sich ein Kolben, dessen Stange in ihrer Verlängerung nach oben verzahnt ist und sich außerdem in einer Führung befindet. Durch das erste Aufsteigen des Kolbens, welches zuerst mit der Hand, dann aber beim Gange der Maschine durch ein Schwungrad bewerkstelligt wird, erfolgt ein Ansaugen von Leuchtgas einerseits und von atmosphärischer Luft andererseits, die sich im Cylinder in dem Verhälniß von 1 : 9 mengen. Am unteren Ende des Cylinders befindet sich ein Gasflämmchen (früher wurde das Gas durch Elektricität entzündet) und zwischen ihm und dem Cy-

linder bewegt sich ein hohler Schieber auf und nieder, welchem ebenfalls ein entzündbares Gemenge von Luft und Leuchtgas durch zwei Schläuche zugeführt wird. Sobald der Schieber unten angelangt ist, öffnet sich in demselben ein Canal gerade vor dem Gasflämmchen, so daß dadurch das Gasgemenge im Schieber entzündet wird. Dann geht der Schieber mit dem brennenden Gase aufwärts und führt das Feuer dem Gase im Cylinder zu, indem eine zweite in der Rückwand des Schiebers befindliche Oeffnung mit einer gleichen im Cylinder in Verbindung tritt. Durch die dadurch hervorgebrachte Explosion wird jedesmal das brennende Gas im Schieber ausgelöscht; aber er geht wieder abwärts, holt sich Feuer im Gasflämmchen und das Spiel beginnt von Neuem. Durch die Explosion wird nun der Kolben in die Höhe geschleudert und durch die gleich nachfolgende Condensation der explodirten Gase durch das Gewicht der Atmosphäre in den luftverdünnten Raum hinabgedrückt.

Die in eine Zahnstange endigende Kolbenstange ist mit einem verzahnten Rade verbunden, welches dadurch abwechselnd nach der einen und anderen Seite gedreht wird. Da sich aber auf derselben Achse ein Schwungrad befindet, welches doch nur eine Kraftrichtung erhalten kann, so ist eine solche Einrichtung angebracht, daß die Verbindung zwischen Schwungradwelle und Zahnrad nur dann besteht, wenn der Kolben niedergeht, daß aber die Kolbenstange beim Aufgange nur das leere Zahnrad umdreht, sobald der Kolben etwa auf 4 Zoll gehoben ist, in welchem Augenblicke die Explosion eintritt. Durch das rasche Niederdrücken des Kolbens wird dem Schwungrade eine hinreichend große Kraft mitgetheilt, um das erste Aufsteigen des Kolbens bis 4 Zoll zu bewirken. Damit ist ein Ansaugen des Gasgemenges verbunden, dasselbe explodirt auf die schon angedeutete Weise und die Maschine ist im Gange. Diese Maschine von Otto und Lange in Köln verbraucht pro Stunde und pro Maschinenpferdekraft 1367 Liter = 48 Cubikfuß engl. Leuchtgas, bedarf nur wenig Kühlwasser und dieses nimmt keine höhere Temperatur als die äußere atmosphärische Luft an. Diese Maschine ist billiger und erfordert weniger Gas als die französische von Hugon.

G. **Prüfung des Leuchtgases.** Diese kann sich erstrecken auf die qualitative Bestimmung der fremden Beimengungen, die quantitative Zusammensetzung oder die Prüfung auf den Leuchtwerth. Bevor hiervor weiter die Rede, sollen die hauptsächlichsten Eigenschaften der Gase angegeben werden.

1) Allgemeine Eigenschaften der Gase, ihre Auffammlung und Messung. Erst nachdem durch die classischen Arbeiten Gay Lussac's, Dulong's, Petit's u. A. die Eigenschaften der Gase genau bekannt geworden waren, nachdem durch die scharfsinnigsten Experimente nicht nur die verändernden Einflüsse erkannt und erklärt wurden, welche z. B. Druck und Temperatur auf die Gase ausüben, sondern auch für Aufhebung oder Verminderung ihrer Wirkung passende Wege gefunden waren, ist es möglich gewesen, die Zusammensetzung eines Gases zu bestimmen. Mit der Verbesserung physikalischer Instrumente und dem Fortschritte der Chemie gewann auch die gasometrische Analyse immer mehr an Genauigkeit und Schärfe ihrer Resultate, so daß sie nach den in neuerer Zeit von Bunsen, Regnault und Frankland ausgeführten Arbeiten kaum noch weitere Verbesserungen zu wünschen übrig läßt*). Jeder, der sich jedoch mit Gasanalysen beschäftigt hat, wird zugeben, daß dabei oft kaum zu überwindende Schwierigkeiten auftreten; vorzugsweise werden sie durch die mannigfachen äußeren Einflüsse bedingt, welche die physikalischen Eigenschaften der Gase oft wesentlich verändern, dann aber bieten sie sich auch nicht selten bei Auffammlung und Reindarstellung derselben dar und werden im hohen Grade vermehrt, wenn die chemische Zusammensetzung der Elementarbestandtheile eines Gases sehr complicirt ist. Um trotz dieser Schwierigkeiten bei gasometrischen Untersuchungen richtige Resultate zu erzielen, bedarf es vor Allem einer genauen Kenntniß der Eigenschaften, welche gasförmige Körper im Allgemeinen besitzen, der Wirkungen, welche äußere Einflüsse auf dieselben ausüben, und einer Bekanntschaft mit den Methoden, nach welchen letztere entweder aufgehoben oder auf ein bestimmtes und bekanntes Maß beschränkt werden können; dann erst lassen sich die Bestandtheile eines Gases quantitativ bestimmen und Wege zu seiner Analyse finden, welche richtige Resultate ergeben müssen. Es wird deshalb nicht unnöthig erscheinen, wenn wir Einiges über die Eigenschaften der Gase im Allgemeinen voraufschicken, ehe wir zur Analyse eines Gases, insbesondere eines Gemisches von Gasen und Dämpfen, wie sie das Leuchtgas bietet, übergehen.

Gewicht. Wie die festen und flüssigen Körper besitzen auch alle Gase ein Gewicht; sie zeigen in weit vollkommnerem Grade wie tropfbare Flüssigkeiten eine große Beweglichkeit und Verschiebbarkeit ihrer Theile und unterscheiden sich von diesen wesentlich dadurch, daß ihre Theile unter sich keine wechselseitige Anziehung äußern, sich vielmehr in einem dauernden Zustande der Ausdehnung befinden. Jedes Gas hat ein Bestreben, den ihm gebotenen Raum vollständig auszufüllen, und es wird sich daher nur dann in Ruhe befinden, wenn seine Theile nach allen Richtungen gleichen Druck ausüben und ebenso wieder empfangen. Man hat diese Eigenschaft der Gase Ausdehnsamkeit, Expansivvermögen genannt; sie äußert sich in ihrem Ruhezustande als ein dauernder Druck, dessen jedesmalige Größe Spannkraft, Tension heißt. Die Ausdehnung der Gase ist die Folge einer zwischen ihren einzelnen Theilchen selbst bei größter Verdünnung wahrnehmbaren abstoßenden Kraft, der zufolge sich alle Gase bis ins Unendliche ausdehnen müßten, wenn sie nicht durch eine andere Kraft beherrscht und begrenzt würde, die sich in einem Druck äußert, den gasförmige Körper, wie alle übrigen, auf ihre Unterlage ausüben; diese Kraft ist das Gewicht des Gases. In Folge ihres Expansivvermögens würde sich die Luft in den unendlichen Weltenraum gleichmäßig verbreiten, wenn sie nicht durch ihr eigenes Gewicht auf

*) Gasometrische Methoden von Rob. Bunsen, Braunschweig 1857; Anleitung zur organ. Analyse und Gasanalyse von J. Schiel, Erlangen 1860; Zabel, über Reduction der Gasvolumina in Fresenius' Zeitschr. 5, 157.

ihre unteren Schichten drückte und deren Spannkraft bis zu einem gewissen Grade das Gleichgewicht hielte. Das Gewicht eines Gases läßt sich leicht direct nachweisen, wenn man zunächst unter dem Recipienten der Luftpumpe eine geräumige, durch einen Hahn verschließbare Glaskugel von atmosphärischer Luft befreit, diese dann auf einer Wage wägt und nun den Hahn öffnet; es wird in die leere Kugel Luft einströmen und das Gewicht derselben um so viel zunehmen, als ein ihrem Rauminhalte gleiches Volum Luft wiegt. Ebenso läßt sich auch direct beweisen, daß die Theilchen eines Gases ein Bestreben zur möglichst weiten Entfernung von einander besitzen, daß sie nur durch äußeren Druck zusammengehalten werden. Legt man eine nur wenig Luft enthaltende und fest verschlossene Thierblase unter den Recipienten einer Luftpumpe, so wird nach dem Auspumpen von wenig Luft die Blase in Folge der Ausdehnung der in ihr enthaltenen Luft straff angespannt, läßt man aber die Luft wieder in den Recipienten eintreten, so schrumpft die Blase wieder zusammen. Das Gewicht der außerhalb der Blase befindlichen Luft ist so groß, um der Spannkraft der in der Blase enthaltenen Luft das Gleichgewicht zu halten.

Es kann jedoch der Druck, welcher auf ein Gas einwirkt und seiner Spannkraft Grenzen setzt, außer durch das eigene Gewicht des Gases auch durch mechanische Mittel hervorgebracht und so verstärkt werden, daß er die Spannkraft des Gases überwiegt, mithin das Volum das Gases verkleinert; durch den Druck wird gleichsam mehr Masse in einen Raum eingepreßt, die Dichtigkeit eines Gases nimmt zu und es hat sich hierbei erfahrungsmäßig gezeigt, daß die Spannkraft eines Gases zu seinem räumlichen Inhalte in einfacher Beziehung steht, und zwar in der Weise, daß bei gleichbleibender Temperatur **die Spannkraft eines Gases sich direct wie seine Dichtigkeit verhält**, oder: **daß der Rauminhalt einer gegebenen Gasmenge im verkehrten Verhältniß ihrer Spannkraft steht**. Dieser für jedes Gas innerhalb gewisser Grenzen geltende Erfahrungssatz ist das **Mariotte'sche Gesetz** genannt; es ergiebt sich daraus, daß das Dichtigkeitsverhältniß gasförmiger Körper, alle unter gleicher Spannkraft genommen, von dem Grade dieser Spannkraft unabhängig ist und daß sich Dichtigkeit und Volum eines Gases für jeden Druck ohne Experiment durch Rechnung bestimmen lassen, wenn man Dichtigkeit und Volum nur für einen einzigen Druck kennt; ist z. B. V das Volum, D die Dichtigkeit eines Gasgemenges bei der Spannkraft B, ferner v und d die entsprechenden Werthe für eine andere Spannkraft b, so ist

$$V : v = b : B, \text{ oder } D : B = d : b;$$

daher:

$$v = \frac{V \cdot B}{b} \text{ und } d = \frac{D \cdot b}{B}.$$

Ohne Ausnahme nehmen alle Gase durch Druck an Dichtigkeit zu, aber bei fortgesetzter Compression zeigen einige früher, andere später auffallende Abweichungen von dem **Mariotte**'schen Gesetz, d. h. von ihrem Verdichtungsverhältnisse bei gleichem Volum; diese Abweichungen finden sich hauptsächlich bei sogenannten **coercibeln Gasen**, solchen, die sich durch Druck leicht zu Flüssigkeiten verdichten lassen und dann meistens beim Herannahen der Grenze zwischen ihrem gasigen und flüssigen Zustande; auch die bisher noch nicht durch Druck zu Flüssigkeiten verdichteten, **permanenten Gase** zeigen geringe Abweichungen vom **Mariotte**'schen Gesetz, weshalb die darauf sich gründenden Rechnungen über Volum und Dichtigkeit eines Gases nur begrenzt gelten.

Die Spannkraft der einzelnen Theilchen eines Gases wird nicht allein durch Druck, sondern auch durch **Temperatur** verändert. Nach den Erfahrungen, welche man über die Ausdehnung der Körper durch Wärme gemacht hat, läßt sich mit Wahrscheinlichkeit schließen, daß **nur bei Gasen die Volumvergrößerung der zugeführten Wärme proportional** erfolgt, während bekanntlich bei starren und flüssigen Körpern sich die aufgenommene Wärmemenge theilweis in der Aufhebung einer Gegenkraft, der Cohäsionskraft, erschöpft. Da innerhalb gewisser Grenzen für jedes Gas die Erfahrung lehrt, daß es dem **Mariotte**'schen Gesetz bei jeder Temperatur gehorcht, wenn diese nach dem Zusammendrücken oder der Ausdehnung eine gleiche ist als vorher, so läßt sich auch schließen, daß ein Gas seine Spannkraft vermehren wird, wenn es an einer Ausdehnung beim Erwärmen gehindert wird, und zwar in dem Verhältniß, in welchem es bei freier Ausdehnung unter an sich gleich bleibendem Druck sein Volum vermehrt haben würde. Wenn man hiernach die Druckkräfte und die Temperatur kennt, bei welcher erstere auf ein Gas einwirken, so läßt sich der **Ausdehnungscoefficient** eines Gases, d. h. die Zahl ermitteln, welche bei dem gegebenen Temperaturgrade die Ausdehnung eines Körpers anzeigt. Man hat früher die Ausdehnungscoefficienten aller Gase für gleich und übereinstimmend gehalten, aber spätere Untersuchungen haben darin Abweichungen nachgewiesen, die jedoch zwischen 0^0 bis 100^0, und besonders für die permanenten Gase, unerheblich sind. Der Ausdehnungscoefficient verschiedener untersuchter Gase schwankt sehr wenig zwischen 0^0 bis 100^0, und beträgt für diese ersten 100 Temperaturgrade 0,3665. Wenn man den Ausdehnungscoefficienten der Gase zwischen 0^0 bis $100^0 = 0{,}3666\ldots$ annimmt, so entspricht er dem Bruche $^{11}/_{30}$, d. h. 1 Vol. Luft bei 0^0 wird bei $100^0 = 1\,^{11}/_{30}$ Vol. bei constantem Druck einnehmen, oder was dasselbe ist, das Gasvolum wird sich bei 273^0 verdoppeln. 273 Vol. Gas bei 0^0 geben, wenn sie bis t^0 erwärmt werden, bei unveränderter Spannung 273 + t Volumina; man findet folglich aus einem bei t^0 abgemessenen Gasvolum V den Raum V_0, welchen dasselbe bei stets gleicher Spannung und 0^0 einnehmen würde, nach der Gleichung:

$$V_0 = V\,\frac{273}{273 + t}.$$

Bei vergleichenden analytischen Versuchen müssen die Gasvolumina nicht nur auf gleiche Temperatur, sondern auch auf gleichen Druck gebracht werden; in der Regel wählt man dazu die Temperatur von 0^0 und den Normaldruck von 760 Millimeter Quecksilberhöhe.

Das unter einem Drucke p gemessene Gas V' wird bei dem Drucke von 760 M.-M. ein Volum

$$V = V' \frac{p}{760}$$

einnehmen. Die untersuchten Gasvolumina werden also auf normalen Druck und Temperatur sich nach folgender Gleichung reduciren lassen:

$$V_0 = V' \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}.$$

Die genauesten Untersuchungen haben ergeben, daß das Quecksilber zwischen — 36° bis + 100° sich gleichmäßig ausdehnt, und daher ist für die gewöhnlichen Bestimmungen der Gasvolumina die Anwendung eines Quecksilberthermometers jedem anderen vorzuziehen. Für Messung sehr hoher Temperaturen muß man sich jedoch anderer Thermometer bedienen, unter denen das von Pouillet angegebene Luftpyrometer (S. 73) empfehlungswerth ist.

Die bei constant erhaltenem Volum durch Erhitzung zunehmende Spannkraft eines Gases beweist, daß durch die Temperaturerhöhung die gegenseitige Abstoßung der Gastheilchen sich vermehrt; die Zunahme der Abstoßung veranlaßt die Ausdehnung des Gases und erhält sich auch in dem ausgedehnten Gase. Erwärmt man nach den vorhergehenden Angaben Luft von 0° bis zu 273°, so verdoppelt sich entweder bei constantem Volum ihre Spannkraft oder unter constantem Druck wird ihr Umfang verdoppelt; die erwärmten Gastheilchen zeigen mithin in beiden Dichtigkeitszuständen gleiche und zwar doppelte gegenseitige Abstoßung. Dieser Druck, den die Gastheile ganz unabhängig von dem zufälligen Verdichtungsgrade gegen einander äußern und der bei steigender Temperatur zunimmt, ist die specifische Elasticität der Gase genannt. Verschiedene Gase können bei gleicher Temperatur ungleiche specifische Elasticitäten besitzen, da sie unter gleichem Druck nicht einerlei Dichtigkeit besitzen und bei gleicher Dichtigkeit einen ungleichen Druck auf die Gefäßwände äußern. Wird z. B. Wasserstoff auf die Dichtigkeit der Luft durch Druck gebracht, so zeigt er eine 14 Mal größere Spannkraft als die Luft, die Abstoßung seiner Theilchen ist 14 Mal größer als die der Lufttheilchen, da diese bei gleichem Volum 14 Mal schwerer wiegen als die Theilchen des Wasserstoffs. Die specifischen Elasticitäten der Gase verhalten sich überhaupt umgekehrt wie ihre Dichtigkeit unter gleichem äußeren Druck.

Wenn man in verschiedenen Räumen enthaltene Gase mit einander in Verbindung setzt, so wird in Folge der ungleichen Abstoßungskraft der einzelnen Theilchen jedes Gases eine Mischung eintreten, so daß in jedem Raume Theilchen jeden Gases vorhanden sind. Die gegenseitige Durchdringung, die Diffusion der Gase wird nicht durch den Ueberschuß der Spannung eines Gases, auch nicht durch das chemische Vereinigungsbestreben der Gastheilchen veranlaßt; sie hängt ebensowenig von der verschiedenen Dichtigkeit der Gase ab, sondern wird durch das verschiedene Expansivvermögen der gemischten Gase veranlaßt, in Folge dessen sich Gastheilchen gegenseitig durchdringen und eine Durchdringung bis zur völlig gleichmäßigen Verbreitung der Gase im ganzen Raume stattfindet. Wird ein Gas, dessen Volum v und dessen Spannung p ist, mit einem anderen Gase von dem Volum v' und der Spannung p' zusammen in einen Raum V gebracht, der kein anderes Gas enthält, so wird nach beendigter Diffusion der Gase eine resultirende Spannung

$$P = \frac{vp + v'p'}{V}$$

vorhanden sein, da sich jedes Gas so ausgebreitet haben wird, als wenn das andere nicht vorhanden gewesen wäre. Wir verdanken Graham die wichtige Entdeckung der Diffusionserscheinungen; er fand, daß das Luftvolum, welches gegen ein durch poröse Scheidewände unter constantem Druck in die Atmosphäre diffundirtes Gasvolum ausgetauscht wird, zu diesem in einem bestimmten Verhältniß steht, welches umgekehrt proportional den Quadratwurzeln der specifischen Gewichte der betreffenden Gase ist. Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß diese Größenbeziehung zwischen diffundirten Gasen nicht constant ist, sondern wesentlich verschieden sein kann, je nachdem die Diffusion aus feinen Oeffnungen oder durch capillare Canäle einer Scheidewand erfolgt.

Die Oberflächen starrer Körper üben auf die Theilchen der von ihnen berührten Gase eine Anziehung aus, welche in gewissem Grade ihre Expansivkraft zu bewältigen vermag; die starre Oberfläche überzieht sich mit einer mehr oder minder dichten Schicht eines verdichteten Gases, deren Menge nicht allein von der physikalischen Beschaffenheit der starren Substanz, von ihrer glatten oder rauhen Oberfläche, dem Grade ihrer Vertheilung, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung sowohl des starren Körpers als des Gases abhängig ist.

Diese Verhältnisse ändern sich natürlich bei Anwendung anderer poröser Substanzen, aber im Allgemeinen zeigt sich, daß die Gase in um so geringerer Menge absorbirt werden, je größer ihre Expansivkraft ist. Ein starrer Körper wird auch um so weniger von einem Gase absorbiren, je höher seine Temperatur ist, und in Folge dieser Eigenschaft lassen sich feste Körper durch Ausglühen von den auf ihnen und in ihren Poren verdichteten Gasen befreien und für neue Absorptionen fähig machen. Auch der Druck, welcher auf ein Gas einwirkt, ist von wesentlichem Einfluß auf die Größe der Absorption durch starre Substanzen, jedoch steht diese Absorption nicht in einem constanten Verhältniß zu der Druckkraft, denn ein starrer Körper absorbirt bei geringerem Druck dem Gewicht nach weniger, aber dem Volum nach mehr Gas, als bei höherem Druck; man kann daher z. B. eine unter der Glocke der Luftpumpe befindliche poröse Substanz niemals ganz von der eingesogenen Luft befreien. Wenngleich zuweilen mehrere Gase, gemeinschaftlich einem porösen Körper geboten, in größerer Menge von diesem absorbirt werden als einzeln für sich, und z. B. die Gegenwart von Sauerstoff in Kohle die Absorption derselben für Wasserstoff steigert, so wird doch meistens durch eine poröse Substanz von den einzelnen Bestandtheilen eines Gas-

gemenges nicht so viel absorbirt, als wenn dieselben bei gleicher Temperatur und gleicher Spannung allein vorhanden sind. So absorbirt Kohle, welche bereits durch Liegen an der Luft Sauerstoff und Wasserdampf bis 20 Proc. eingesogen hat, nur etwa noch 15 Volumina Kohlensäuregas, während sie frisch geglühet 35 Volumina aufnimmt. Ein an seiner Oberfläche oder in seinen Poren mit Gas gesättigter Körper wird hiernach beim Eintreten in einen mit Gas gefüllten Raum einen Theil des ersteren Gases abdunsten, der sich durch Diffusion im zweiten Gase verbreitet, während ein Theil des letzteren dagegen verschluckt wird, und dieser Tausch wird so lange fortdauern, bis die auf der Oberfläche der starren Substanz verdichtete Gasmenge der Spannung der noch freien Antheile entspricht.

Ebenso wie starre Körper absorbiren auch Flüssigkeiten die Gase und zwar in Mengenverhältnissen, welche von der Natur der Gase sowie der absorbirenden Flüssigkeiten, von der Temperatur und dem Drucke abhängig sind. Diejenigen Volumina eines Gases, welche auf einen Normal-Quecksilberdruck von 760 Millimeter bei 0° reducirt von der Volumeinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck von 760 Millimeter absorbirt werden, sind Absorptionscoefficienten genannt. Der Werth derselben läßt sich für verschiedene Temperaturen nur auf experimentellem Wege feststellen, er nimmt im Allgemeinen mit steigender Temperatur nach einem Verhältniß ab, welches von der chemischen Natur der zu absorbirenden Flüssigkeit und des absorbirten Gases abhängig ist; dagegen läßt sich für verschiedenen Druck der Werth eines Absorptionscoefficienten berechnen. Kennt man das auf 0° reducirte Volum V eines Gases von der Absorption unter dem Drucke P, und das nach der Absorption übrig bleibende auf 0° reducirte Volum V′ unter dem Drucke P′, sowie das absorbirende Flüssigkeitsvolum h′, so läßt sich der Absorptionscoefficient a, d. h. die vom Flüssigkeitsvolum 1 bis 0,760 Druck absorbirte Gasmenge finden nach der Gleichung

$$a = \frac{1}{h'}\left(\frac{VP}{P'} - V'\right),$$

und kennt man den Absorptionscoefficienten a, so ergiebt sich die von der Flüssigkeitsmenge h unter dem Drucke P absorbirte Gasmenge g aus der Gleichung

$$g = \frac{ahP}{0{,}760}.$$

Die Bestimmung der Absorptionscoefficienten ist bei gasometrischen Untersuchungen sehr wichtig, aber auch schwierig besonders dann auszuführen und für einen gegebenen Druck zu berechnen, wenn das Gas ein Gemisch mehrerer Gase ist, da die Absorption jedes seiner Gemengtheile dem Druck proportional ist, den es für sich ausübt. Bei der Analyse der Gase hat man darauf zu sehen, diese nur mit solchen Flüssigkeiten in Berührung zu bringen, deren Absorptionsvermögen bekannt ist.

Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper nehmen nicht gleiche Wärmemenge auf oder geben nicht gleich viel ab, wenn sie sich um die gleiche Anzahl von Graden erwärmen oder abkühlen. Ein Gewicht Eisen von 30° bringt in Berührung mit einem gleichen Gewicht Wasser von 10° nicht eine mittlere Temperatur von 20° hervor, sondern von 12°, und hieraus folgt, daß die von dem Eisen bei seiner Abkühlung von 30° auf 12° frei gewordene Wärmemenge hinreichend war, um gleiche Gewichtsmengen Wasser nur von 10° auf 12°, also um 2° zu erhöhen. Das Eisen braucht für gleichen Temperaturunterschied $^2/_{18} = 0{,}111$ Mal weniger Wärme als Wasser. Auch die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit eines Gases bedarf, um sich um einen Temperaturgrad zu erwärmen, ist verschieden; sie ist seine Wärmecapacität genannt. Zur Messung derselben hat man diejenige Menge zur Einheit angenommen, welche 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° erwärmt, und die Wärmecapacität in solchen Wärmeeinheiten ausgedrückt, heißt die specifische Wärme der Gase (S. 105). Nach Regnault's u. A. Versuchen findet eine Gleichheit der specifischen Wärme aller Gase nicht Statt; sie ändert sich weder mit ihrer Temperatur, noch mit ihrer Dichte merklich, wohl aber nimmt sie mit wenigen Ausnahmen ab beim Uebergange der Körper aus dem tropfbar-flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand. Bei Gasen ist ferner der Unterschied der specifischen Wärme bei ungehinderter Ausdehnung, also constantem Druck und der specifischen Wärme bei constantem Volum, wo also bei der Erwärmung die Spannung sich erhöhet, beträchtlich und in theoretischer Beziehung beachtenswerth. Wie alle Körper dehnen sich die Gase bei einer Erwärmung nicht nur aus, sondern ziehen sich auch bei Abkühlung wieder zusammen; angestellte Untersuchungen haben einen bedeutenden Unterschied der specifischen Wärme ergeben zwischen Gasen, die sich ungehindert ausdehnen können, und solchen, deren Spannung ihren Theilchen wehrt, sich bei der Erwärmung auszudehnen.

Wenngleich schon seit längerer Zeit Methoden angegeben und angewendet worden sind, nach welchen man Gase durch Absorption von bekannten Substanzen oder durch Mischung und Verbrennung mit bestimmt einfachen Gasen in Verbindungen überführen konnte, die eine chemische Zerlegung gestatteten, aus der sich über die Natur der Gase Schlüsse ziehen lassen, so darf man denselben doch wohl erst von da an vertrauen, seit bei den Gasanalysen die Ausdehnung, Spannkraft, Diffusion, Absorption der Gase beachtet worden ist. Nachdem die durch mannigfaltige Einflüsse auf gasförmige Körper hervorgebrachten Veränderungen mit Hülfe passender Instrumente auf ein bestimmtes Maß zurückgeführt werden können und nachdem man dieses, ohne zeitraubende Experimente anzustellen, auch durch Rechnung finden kann, hat die Gasanalyse selbst an Einfachheit gewonnen und haben ihre Resultate an Genauigkeit und Schärfe zugenommen. Besonders durch Bunsen's Untersuchungen sind gasometrische Methoden bekannt geworden, nach denen man die Fehlerquellen vermeidet, welche bei Messung der Gasvolumina oder beim Einbringen flüssiger Absorptionsmittel in den von Gasen eingenommenen Raum bisher verursacht worden sind, und durch Wahl passender Absorptionsmittel, durch Bestimmung der auftretenden chemischen und elektrischen

Erscheinungen ist die Gasanalyse zu dem Grade von Vollkommenheit gelangt, den sie jetzt besitzt.

Die Gasanalyse erfordert zunächst eine Auffammlung der möglichst unveränderten Gase, dann eine Messung derselben, um die darin enthaltenen Constituenten quantitativ bestimmen zu können; oft bietet auch die Ermittlung des specifischen Gewichtes der Gase Anhaltspunkte für die Erkennung ihrer Zusammensetzung und stets muß eine qualitative Analyse vorhergehen, ehe die quantitative Bestimmung ihrer Bestandtheile ausgeführt werden kann.

Die Auffammlung der Gase ist eine der wichtigsten Operationen bei gasometrischen Analysen und verlangt dann besonders viele Vorsichtsmaßregeln, wenn das Gas von natürlichen Quellen, Erdspalten u. dergl. aufgefangen werden soll. Läßt sich ein Gas durch chemische Zerlegung eines Körpers darstellen, so leitet man es mittelst eines an dem Entwicklungsgefäß befestigten und gebogenen Glasrohres in kleine Glasgefäße, die gewöhnlich mit Wasser oder Quecksilber gefüllt umgekehrt in einer mit denselben Stoffen gefüllten Wanne stehen; durch das eintretende Gas wird aus den Glasgefäßen das Wasser oder Quecksilber verdrängt, die zugleich das Gas unten absperren und es vor Zutritt der Luft schützen. Bei Anwendung von Wasser treten häufig Erscheinungen der Diffusion und Absorption auf, in Folge derer sich Gase der Atmosphäre mit dem abgesperrten Gase vermischen oder dieses selbst, je nach der wechselnden Löslichkeit, Mischung und Pressung seiner Gemengtheile, in das Wasser eindringt und dadurch seinerseits eine Veränderung erleidet, die sich auf die absolute Menge, und bei Gasgemischen auf das gegenseitige Verhältniß der Gemengtheile erstreckt; in diesem Falle muß man statt des Wassers Quecksilber anwenden. Dagegen läßt sich Wasser sehr gut zur Füllung von Gasen gebrauchen, wenn diese von constanter Zusammensetzung sind und, wie in gashaltigen Quellen, anhaltend Wasser durchströmen. An die Spitze eines Trichters wird ein 40 bis 60 C.-C. fassender Glascylinder oder eine Arzneiflasche von gleicher Größe befestigt, deren Hals vorher durch Ausziehen vor der Glasbläserlampe dünn eingeschnürt ist; diesen einfachen Apparat füllt man mit dem Wasser der Quelle, taucht die nach oben gekehrte Trichtermündung unter den Quellenspiegel ein und saugt vermittelst einer umgebogenen und bis auf den Boden der Arzneiflasche oder des Cylinders reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt ist. Dann läßt man das Quellengas durch den Trichter in den so gefüllten Cylinder einsteigen und schmilzt diesen mit dem Löthrohr an seiner engen Stelle ab. Bei heißen Quellen ist die Auffammlung mit diesem Apparat wegen der fast immer auftretenden periodischen Dampferuptionen etwas unbequem, aber eine Verlängerung des Apparats macht die Auffammlung möglich und ist besonders dann dringend geboten, wenn sich in vulcanischen Districten die Quellenspiegel nicht unmittelbar erreichen lassen. In ähnlicher Weise gelingt auch die Auffammlung von Gasen, welche aus Gesteinsspalten, Gletschern ꝛc. hervorströmen, selbst wenn ihr Druck nur wenig den der Atmosphäre übersteigt; man senkt in die Tiefe, aus welcher man die gasförmigen Producte schöpfen will, ein Röhrchen, in welches das Gas leicht und rasch einströmt. Um Gase an leicht zugänglichen Orten, z. B. atmosphärische Luft oder Gasgemenge in Höhlen, zu sammeln, bedient man sich am besten gewöhnlicher Arzneiflaschen, deren Hals vorher in eine 2 Millimeter weite Verengung gezogen ist; um die Flasche mit Gas zu füllen, wird die darin befindliche Luft mit einer engen, bis auf den Boden eingesenkten Glasröhre so lange ausgesogen, bis man überzeugt ist, daß sie durch andere, von außen nachdringende Luft völlig ersetzt ist; dann schmilzt man sie bei ihrem engen Halse zu. Hat man Gase aus engen Räumen zu sammeln, so müssen sie vermittelst eines Aspirators oder einer Handluftpumpe aufgesogen werden, wenn sie nicht unter einer gewissen Pressung hervordringen. Um die gesammelten Gase zu Untersuchungen in kleine Glasröhren überzuführen, bricht man unter Quecksilber die Spitze der zugeschmolzenen Glasröhren oder Arzneiflaschen ab und läßt aus diesen das Gas in die mit Quecksilber gefüllten und umgekehrt in der Quecksilberwanne stehenden Probircylinder steigen, indem man die geöffnete, mit Gas gefüllte Flasche unter Quecksilber allmälig in eine horizontale Lage bringt und dabei beachtet, daß die geöffnete Spitze gerade unter einem Probircylinder sich befindet. Will man ein gegebenes Volum Gas umfüllen, so wendet man am besten ein kleines Quecksilbergasometer an; es ist dieses ein circa 10 Zoll hohes Glasgefäß, welches nahe an seinem Boden mit einem aufwärts gebogenen Tubulus versehen ist, an seinem Halse aber mit einem Hahn verschlossen werden kann und mit einem sehr engen Ableitungsrohre in Verbindung steht. Durch den oberhalb seines Bodens befindlichen Tubulus wird das Gefäß in horizontaler Lage mit Quecksilber gefüllt, aufrecht gestellt und nun das Gas durch den wo möglich unter Quecksilber mündenden Tubulus eingeleitet. Soll hieraus das Gas in ein anderes Gefäß übergeführt werden, so senkt man das am Halse des Gasometers befestigte Ableitungsrohr unter das zur Aufnahme des Gases bestimmte und mit Quecksilber gefüllte Gefäß, steckt in den über dem Boden befindlichen Tubulus ein langes Rohr mittelst eines gut schließenden Korkes und gießt Quecksilber hinein, welches hier höher in der Röhre als im Innern des Gasometers stehen muß; wird endlich der Hahn am Halse des Gasometers geöffnet, so wird das darin enthaltene Gas durch die Quecksilbersäule im Rohr herausgedrückt und man kann jede beliebige Gasmenge aus dem Ableitungsrohr austreten lassen, je nachdem man Quecksilber durch den Tubulus nachschüttet.

Um Leuchtgas in passenden Gefäßen für Untersuchungen aufzusammeln, verbindet man mit einem beliebigen Brenner durch ein Kautschukrohr eine gebogene Glasröhre, deren nach oben gerichtetes Ende unter einem mit Quecksilber gefüllten Cylinder mündet, welcher umgekehrt in einer Quecksilberwanne so steht, daß er an seinem offenen Ende nach dem Füllen mit Gas durch Quecksilber abgesperrt wird.

Wie alle gasometrischen Arbeiten muß die Volummessung der Gase stets an solchen Orten ausgeführt werden, die dem Temperaturwechsel sehr wenig ausgesetzt

sind. Gase können in Gasballons abgemessen werden, deren Rauminhalt vorher durch Wägung der von ihnen aufgenommenen Wassermenge bestimmt ist; wegen der großen Ausdehnbarkeit der Gase durch Wärme und der Abhängigkeit ihres Volums vom Druck, unter dem sie stehen, müssen hierbei diese sehr genau beobachtet werden und man thut gut, reine und trockne Gase wenigstens bei constanter Temperatur zu messen, indem man die Ballons mit Eis umgiebt.

Viel genauer läßt sich die Volummessung der Gase in den zur Analyse nöthigen **Absorptionsröhren** und **Eudiometern** ausführen, die man mit einer feiner, aufgeätzten Millimetertheilung versieht und dann kalibrirt.

Die Absorptionsröhre *a* (Fig. 1255) ist von 250 Millimeter Länge, hat im Durchmesser 20 Millimeter und faßt 60 C.-C.; ihre etwas gebogene Mündung ist mit einem kleinen Schnabel versehen, um das gemessene Gas leicht und ohne Verlust in andere Gefäße unter Quecksilber überfüllen zu können. Die Röhre *b* (Fig. 1256) zeigt eine kleine, zur Aufnahme von Absorptionsmitteln dienende Retorte. Das Eudiometer *c* (Fig. 1257) hat 20 Millimeter Durchmesser und ist 500 bis 600 Millimeter lang; unweit seiner Wölbung sind zum Durchleiten von elektrischen Funken zwei Platindrähte eingeschmolzen, die an der inneren Wölbung des Eudiometerkopfes hinlaufen und an ihren Enden 2 Millimeter von einander abstehen. Das Einschmelzen der Drähte in das Glas läßt sich ausführen, wenn man zuerst das Glasrohr an der Stelle vor der Glasbläserlampe erhitzt, nun mit einem glühenden Platindraht es berührt und es zu einem feinen hohlen Glasfaden auszieht, der dicht am Glase abgeschnitten eine kleine Oeffnung bildet, in die sich der Draht einschmelzen läßt. Hat man sich von der Dichtigkeit der Eudiometerröhre überzeugt, so schreitet man zu ihrer Theilung und bedient sich dazu kurzer, an einem Ende zugeschmolzener Glasröhrchen, die gerade genau so viel Quecksilber fassen, als die Raumtheile, in welche das Instrument getheilt werden soll. Solche Meßröhrchen erhält man leicht, wenn man in eine Glasröhre auf der Wage so viel Quecksilber, dessen specifisches Gewicht sicher bekannt ist, abwägt, als dem verlangten Volum entspricht; das Röhrchen wird über der Quecksilberkuppe abgeschnitten und so weit vorsichtig abgeschliffen, daß jene Quecksilbermasse die Röhre nach dem Schließen durch eine Platte ganz erfüllt. Eine Wägung ergiebt die Controle der Richtigkeit des Maßes. Jedes Mal nach dem Füllen mit Quecksilber wird das Meßrohr mit der aufgeschliffenen Deckplatte geschlossen und die abgemessenen Mengen werden in die zu theilende Röhre eingefüllt; an dieser schiebt sich ein mit zwei gegenüber liegenden Einschnitten *ab* versehener Messingring (Fig. 1258), der so eingestellt wird, daß die durch die Einschnitte gehende Gesichtsebene die Quecksilberkuppe in ihrem Scheitel berührt; durch eine Schraube *c* wird der Ring jedesmal nach dem Einfüllen festgestellt und nun in der Linie *a*...*b* mit Diamant ein Strich gezogen. Die Zwischenräume zwischen diesen etwa von 5 zu 5 C.-C. sich wiederholenden Strichen lassen sich dann durch weitere Striche in Unterabtheilungen bringen, welche einzelnen Cubik-Centimetern entsprechen; da die Röhren in den kurzen Zwischenräumen ein fast gleichbleibendes Kaliber haben werden, so läßt sich die Theilung zwischen den durch Messung bestimmten Strichen genau durch Eintheilung mit dem Zirkel machen. Bei der Eintheilung solcher Absorptionsröhren oder

Fig. 1255.

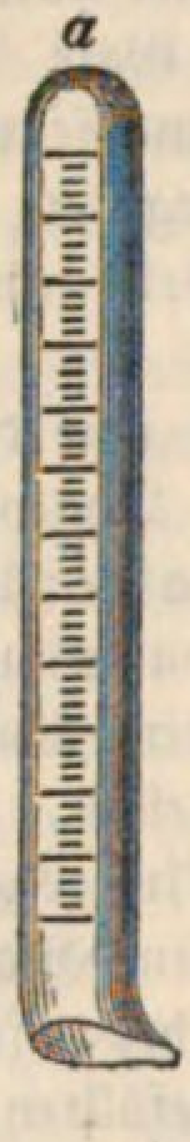


Fig. 1256.

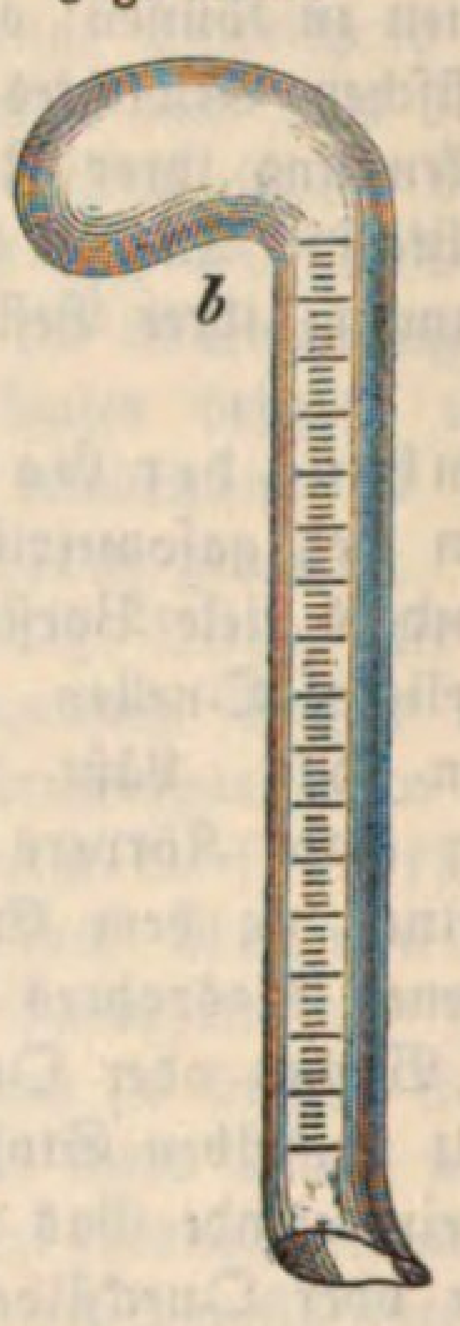


Fig. 1257.

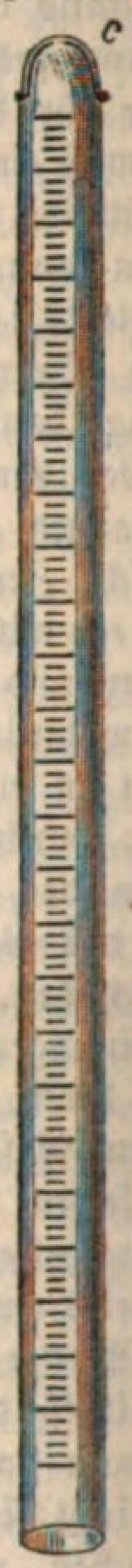
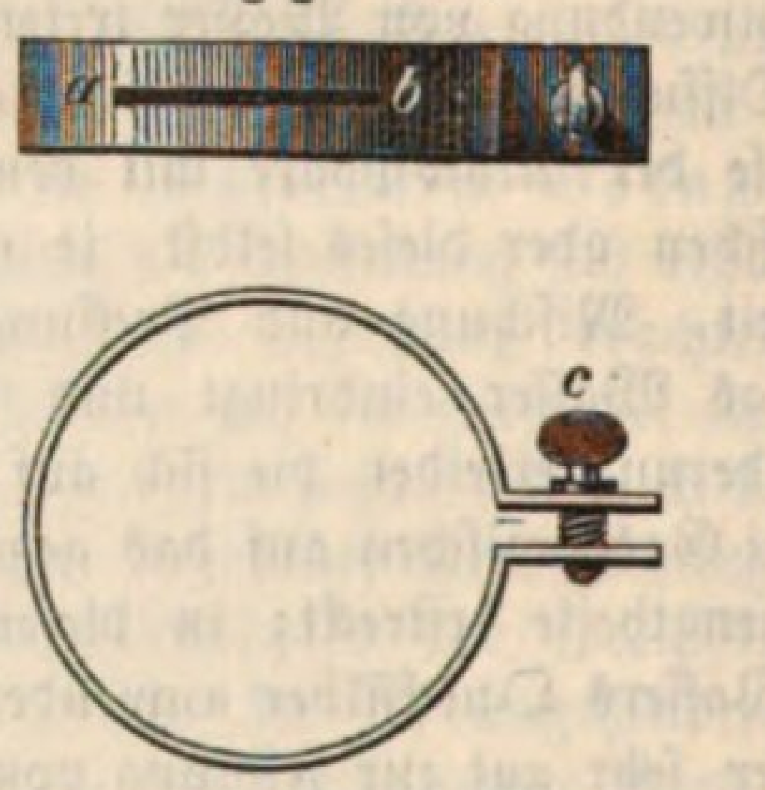


Fig. 1258.



Eudiometer ist genau die Temperatur des Quecksilbers während der Operation zu berücksichtigen; die zu theilende Röhre darf daher nie unmittelbar mit den Händen angefaßt werden; es ist ferner dabei zu beachten, daß alle beim Einfüllen des Quecksilbers sich an die Wände der Röhren setzenden Luftblasen mittelst eines blanken Eisendrahtes entfernt werden müssen, bevor man einen Theilstrich über dem Scheitel der Quecksilberkuppe einschneidet, und daß die Röhren selbst bei der Eintheilung stets in derselben verticalen Richtung stehen.

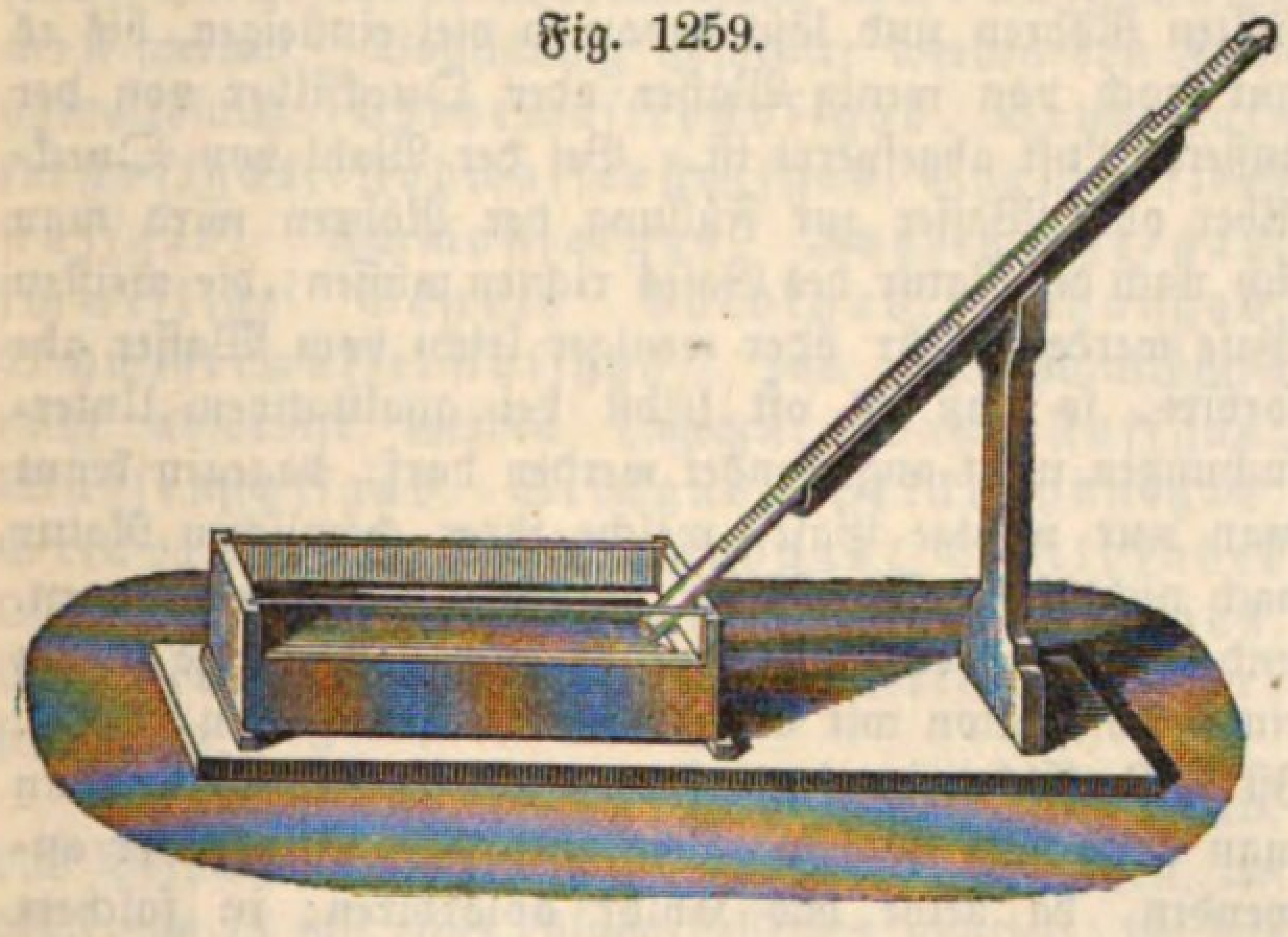
Häufiger wird auf die Eudiometer und Absorptionsröhren zuerst eine Millimeterscala aufgetragen und dann durch nachträgliche Kalibrirung mittelst des oben beschriebenen Meßröhrchens der Volumgehalt ermittelt, welcher von jedem Millimetertheilstriche angezeigt wird. Zum bequemen Gebrauch des Instrumentes gehört dann eine Tabelle, welche für jeden beobachteten Theilstrich oder auch noch für Unterabtheilungen den Volumgehalt unmittelbar angiebt. Der Vorzug der mit Millimeterscala versehenen Meßröhren besteht darin, daß man bei Abmessung von Gasvolumina über Quecksilber an der Theilung zugleich die über das allgemeine Quecksilberniveau herausragende Quecksilbersäule ablesen kann, die man zur Reduction des Gasvolums auf den Normaldruck kennen muß.

Wenn man bei Volumbestimmungen eines Gases dieses auf ein absolutes Maß beziehen will, so muß man das Gewicht einer Quecksilbermasse g von der Temperatur t bestimmen, die einen bestimmten Rauminhalt V der Röhre einnimmt. Da der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers 0,0001815 und dessen specifisches Gewicht bei $0^0 = 13,596$ ist, so ergiebt sich der Werth eines solchen corrigirten Gasvolums z. B. in Cubikcentimetern c nach der Formel:

$$c = \frac{g \times (1 + 0{,}0001815\ t)}{13{,}596\ V}.$$

Die Messung der Gase wird in einer kleinen Wanne, Fig. 1259, ausgeführt, deren innere Wände mit Spiegelglas ausgelegt sind; sie ist auf einem Brette befestigt, auf dem nicht weit von der Wanne ein Pfeiler steht, der eine mit Filz ausgelegte, schräg liegende hölzerne Rinne zum Ablegen der Eudiometerröhren trägt. Die Meßröhre wird zuerst sorgfältig mit Wasser gereinigt und getrocknet; in den Kopf der so gereinigten Röhre wird mittelst eines Glasstabes ein Wassertropfen gebracht, um die zu messenden Gase vollkommen mit Wasserdampf gesättigt zu erhalten; nun gießt man mittelst eines mit langer Spitze versehenen Trichters Quecksilber in die Röhre, bewegt diese langsam, damit die an dem eingeschlossenen Platindraht hängenden Luftblasen entweichen, und legt sie in die schräg neben der Wanne auf dem kleinen Pfeiler ruhende Rinne, so daß ihr unteres Ende in die Quecksilberwanne reicht und von Quecksilber abgesperrt ist. Um die Gase aus Sammelröhrchen in diese Eudiometer überzuleiten, bricht man deren Spitze unter Quecksilber ab, bringt die etwas nach oben gerichtete geöffnete Spitze unter die Mündung des mit Quecksilber gefüllten Eudiometers und bewegt die Röhre leicht.

Fig. 1259.



Die Volumbestimmung eines Gases erfordert die Beobachtung des oberen Standes vom Quecksilber im Eudiometer, des unteren Standes vom Quecksilberniveau in der Wanne, der herrschenden Temperatur und des Barometerstandes. Zur Ablesung des Theilstriches, der die Quecksilberkuppe am Scheitel streift, bedient man sich eines Fernrohres, welches 6 bis 10 Fuß von dem Eudiometer entfernt ist; zunächst liest man den höchsten Stand der Quecksilberkuppe im Innern des Eudiometers an der Theilung ab, notirt dann den an derselben Theilung abgelesenen Stand des äußeren Quecksilberspiegels in der Wanne. Dieser Unterschied des Quecksilberstandes innerhalb und außerhalb der Röhre muß bestimmt und von dem Barometerstande abgezogen werden, um den Druck kennen zu lernen, unter dem das Gas bei der Ablesung seines Volums wirklich stand; ist das Gas im feuchten Zustande angewendet, so muß man auch noch die Höhe der Quecksilbersäule abziehen, welcher die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur das Gleichgewicht hält. Zur Messung des Luftdruckes und der Temperatur dient ein dicht neben der Eudiometerröhre in gleicher Höhe aufgehängtes Heberbarometer und ein an dessen unteren Schenkel angeklemmtes Thermometer. Die Ablesung der Gasvolumina geschieht stets bei völlig verticaler Stellung des Eudiometers, was man dadurch erreichen kann, daß man von einer Stelle des Zimmers herab ein hängendes Loth befestigt und darnach die Stellung des Eudiometers visirt. Die beobachteten Gasvolumina werden dann schließlich auf ihren Werth im trocknen Zustande, sowie auf 0^0 C. und 760 Millimeter Quecksilberdruck reducirt.

Hat man ein vollkommen trocknes Gas bei 15^0 und 750 Millimeter Barometerstand zu 250,0 Volumtheile bestimmt, und den Unterschied zwischen dem inneren und äußeren Quecksilberstande = 30 Millimeter gemessen, so weiß man, daß der Druck auf das Gas während der Ablesung 750 Millimeter — 30 Millimeter = 720 Millimeter war. Da nach vorhergehenden Angaben 273 Vol. Gas unter gleichem Druck, wenn sie bis auf t^0 erwärmt werden, 273 + t Volumina geben und man daher aus einem bei t^0 abgemessenen Luftvolum V den Raum V_0 findet, den es bei gleicher Spannung unter 0^0 erreichen würde nach der Gleichung $V_0 = V \frac{273}{273 + t}$, so würde unter dem Druck von 720 Millimeter die Gasmenge sich bei 0^0 im Verhältniß von 273 + 15 = 288 zusammengezogen haben. Das Volum des bei 15^0 beobachteten Gases würde bei $0^0 = 250{,}0 \cdot \frac{273}{288} = 236{,}9$ sein. Diese 236,9 Vol. Gas bei 0^0 sind unter einem Druck von 720 Millim. gemessen und werden also auf den Normaldruck von 760 Millim. berechnet $= 236{,}9 \cdot \frac{720}{760}$ oder 224,4 Vol. betragen; 224,4 Vol. Gas auf 0^0 und 760 Millim. Quecksilberdruck reducirt, entsprechen den bei 15^0 und 750 Millim. Quecksilberdruck gemessenen 250,0 Vol. des Gases.

Wird das Gas feucht gemessen, so muß außer dieser Reduction auch noch die Spannkraft des Wasserdampfes von dem Volum abgezogen werden. Bei 140 Vol. Luft von 12^0 unter 761,6 Millim. Barometerstand zeigt sich ein Unterschied des Quecksilberstandes innerhalb und außerhalb der Absorptionsröhre von 124,2 Millim. Da nach Regnault's Versuchen die Spannkraft des Wasserdampfes bei $12^0 = 10{,}4$ Millim. beträgt, so würden diese 140 Vol. Luft in trocknem Zustande bei 12^0 den Raum von 140 Vol. unter einem Druck von 761,6 — 124,2 — 10,4 = 627 Millim. Quecksilberhöhe einnehmen; bei 0^0 aber würden sie den Raum von

$140 \cdot \frac{273}{285} = 134{,}1$ Vol. einnehmen; sie werden nun noch auf den Normaldruck von 760 Millim. Quecksilberhöhe reducirt: $134{,}1 \cdot \frac{627}{760} = 110{,}6$ Vol., woraus sich ergiebt, daß die bei 12° unter 761,6 Millim. Barometerdruck gemessenen 140 Vol. feuchte Luft = 110,6 Vol. trockner Luft bei 0° und 760 Millim. Quecksilberhöhe sind.

Bei dem Messen des **Leuchtgases** in Gasfabriken werden bedeutende Irrthümer entstehen müssen, wenn man die Temperatur des Gases und die Tension des Wasserdampfes, womit das Innere eines Gasometers immer gesättigt ist und die mit der Temperatur stets zunimmt, unberücksichtigt läßt. Die Gasometer sind von schwarzem Eisenblech, so daß sie durch die directe Einwirkung der Sonnenstrahlen im Sommer oft eine Temperatur von 40° annehmen und in Folge der Ausdehnung des Gases oft nicht unbedeutend aufsteigen können. Das Volum eines solchen Gases wird wesentlich von dem trocknen und auf 0° reducirten Gase abweichen, und um vergleichbare Resultate über die aus einem gegebenen Quantum Kohlen erzeugte Gasmenge zu erhalten, muß man das Volum des trocknen Gases bestimmen und auf die Temperatur von 0° und 760 Millim. Barometerstand reduciren. Sind aus einer bestimmten Quantität Steinkohlen bei der Temperatur von 10° und dem Barometerstande 750 Millim. = 500 Volumeinheiten Leuchtgas gewonnen und war der Unterschied zwischen dem Stande des äußeren und innerhalb des Gasometers sich befindenden Wasserniveaus 20 Millim., so ist, da die Spannung des Wasserdampfes bei 10° = 9,1 Millim. beträgt, das Volum des trocknen Gases bei 0° und 760 Millim. Druck:

$$500 \cdot \frac{750-20-9{,}1}{760} \cdot \frac{273}{273+10} = 457{,}5.$$

Die Spannkraft des Wasserdampfes, welche man bei Reduction der erhaltenen Leuchtgasvolumina beachten muß, ist für einige Temperaturen nach den von **Regnault** aufgestellten Tabellen zusammengestellt:

Temperatur.	Spannkraft des Wasserdampfes.	Temperatur.	Spannkraft des Wasserdampfes.
− 10°	2,093 M.-M.	+ 14°	11,908 M.-M.
− 5°	3,113 „	15°	12,699 „
0°	4,600 „	16°	13,536 „
+ 1°	4,940 „	17°	14,421 „
2°	5,302 „	18°	15,357 „
3°	5,687 „	19°	16,346 „
4°	6,097 „	20°	17,391 „
5°	6,534 „	22°	19,659 „
6°	6,998 „	24°	22,184 „
7°	7,492 „	26°	24,988 „
8°	8,017 „	28°	28,101 „
9°	8,574 „	30°	31,548 „
10°	9,165 „	35°	41,827 „
11°	9,792 „	40°	54,906 „
12°	10,457 „	45°	71,391 „
13°	11,162 „	50°	91,982 „

2) **Qualitative Analyse der Gase überhaupt.** Sowohl bei der qualitativen als quantitativen Analyse der Gase werden in der Regel solche Reagentien angewendet, die sich mit den einzelnen Gasarten zu flüssigen und festen Körpern von bekannten Zusammensetzungen und Eigenschaften verbinden. Die qualitativen Untersuchungen einfacher oder gemischter Gase werden zweckmäßig in ungefähr 4" Zoll langen Glasröhren ausgeführt, deren eines Ende zugeschmolzen ist und deren Durchmesser die Schließung der Röhre mit dem Finger erlaubt, um die darin enthaltenen Gase mit flüssigen Reagentien schütteln zu können. Je nach Zahl der anzustellenden Untersuchungen füllt man eine Anzahl solcher Röhrchen mit Quecksilber oder Wasser und stellt sie wohl gefüllt, mit ihrer Oeffnung nach unten gerichtet, in eine Quecksilber- oder Wasserwanne; dann leitet man, wenn das zu untersuchende Gas erst durch chemische Zersetzung erzeugt war, durch ein passend gebogenes Rohr das Gas unter die Mündung der mit Quecksilber oder Wasser gefüllten Röhren und läßt davon so viel einsteigen, bis es nur noch von wenig Wasser oder Quecksilber von der äußeren Luft abgesperrt ist. Bei der Wahl von Quecksilber oder Wasser zur Füllung der Röhren wird man sich nach der Natur des Gases richten müssen; die meisten Gase werden mehr oder weniger leicht vom Wasser absorbirt, so daß es oft selbst bei qualitativen Untersuchungen nicht angewendet werden darf; dagegen kennt man nur wenige Gase, welche ihrer chemischen Natur nach nicht über Quecksilber aufbewahrt werden können, und zwar sind es solche, welche auch nicht lange wegen einer Absorption mit Wasser in Berührung sein dürfen. Ist z. B. Chlor in einem Gasgemisch zu suchen, so kann man dazu kein Wasser, aber auch kein Quecksilber anwenden, da beide das Chlor absorbiren; in solchem Falle muß das Gas nicht unnöthig lange mit Wasser oder Quecksilber in Berührung bleiben, sondern unmittelbar nach dem Auffammeln mit Reagentien behandelt werden. In Rücksicht auf die chemische Constitution und die Eigenschaften einiger Gase läßt sich bei Gasanalysen oft schon von vornherein mit Bestimmtheit feststellen, daß solche Gase als Gemengtheile bei Gegenwart eines anderen Gases, mit dem sie sich zersetzen, nicht gemeinschaftlich vorkommen können, die Gegenwart des einen also die des anderen ausschließt. Chlor zersetzt z. B. alle Gasarten, welche Wasserstoff enthalten, oft sehr heftig, wenn es in hinreichender Menge vorhanden ist; es zersetzt auch einige Sauerstoff enthaltende Gase wie schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser; es zersetzen sich ferner bei Gegenwart von Wasser schweflige Säure und Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Pentathionsäure; Ammoniakgas verbindet sich mit allen sauren Gasen und dergleichen mehr.

Es ist einleuchtend, daß mit der qualitativen Untersuchung eines Gases zugleich die quantitative Ermittelung seiner Bestandtheile verbunden werden kann, wenn diese mit Substanzen in Berührung gebracht werden, die sie vollständig absorbiren; ist das Glasrohr, in dem die Gasanalyse ausgeführt wird, in gleiche Theile durch aufgeätzte Striche getheilt, beachtet man zuerst das ursprüngliche Gasvolum und dasjenige, welches zurückbleibt, nachdem das Gas mit einem Stoffe in Berührung war, der es ganz absorbirt, so wird man, da das Quecksilber an die Stelle des absorbirten Gases treten wird, aus der Volumverminderung des Gases erkennen und

an dem mit dem inneren Quecksilberniveau der Röhre gleichstehenden Theilstrich ablesen können, wie viel von dem Gase verschwunden ist; der Procentgehalt des Gases an diesem Bestandtheile läßt sich darnach leicht berechnen. Solche quantitative Prüfungen können jedoch nur annähernd die wahre Menge der Bestandtheile eines Gasgemisches ergeben, da hierbei Druck, Temperatur und alle die Umstände unbeachtet bleiben, welche auf das Volum eines Gases einen wesentlichen Einfluß ausüben.

Alle Gase, welche Gegenstand einer Untersuchung werden können, lassen sich eintheilen in solche, die in einem Glascylinder mit concentrirter Kalihydratlösung geschüttelt von dieser absorbirt werden, und solche, welche von Kalihydratlösung nicht aufgenommen werden. Vollständig absorbirt werden von Kalihydratlösung: Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas, Jodwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas, Ammoniakgas, Kohlensäuregas, schweflige Säure, Chlorgas, Cyangas, Schwefelwasserstoffgas; von Kalihydratlösung nicht absorbirt werden dagegen: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydulgas, Stickoxydgas, Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, Sumpfgas, Phosphorwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas.

Die qualitative Analyse eines Gases beginnt damit, das Verhalten desselben gegen Kalihydrat zu prüfen, indem man es mit einer Lösung desselben schüttelt; die dadurch absorbirten Gase, welche stets über Quecksilber aufgesammelt werden müssen, sind mit Ausnahme von Ammoniakgas von saurer Natur, und gerade diese gehen mit dem Kalihydrat salzartige Verbindungen ein, deren saure Bestandtheile nach dem Gange der gewöhnlichen Analyse in der Kalilösung aufgefunden werden können. Man vermischt zuerst einen Theil der mit den Gasbestandtheilen gesättigten Kalilösung mit verdünnter Salzsäure und beachtet, ob eine Gasentweichung stattfindet; ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos und bringt es in Kalkwasser geleitet eine milchige Trübung in diesem hervor, so hatte die Kalilösung Kohlensäure absorbirt; hat das entweichende Gas einen unangenehmen Geruch nach faulen Eiern und verursacht es in eine Bleizuckerlösung geleitet, in dieser einen schwarzen Niederschlag, so hatte die Kalilösung Schwefelwasserstoff aus dem Gase aufgenommen. Die Gegenwart der schwefligen Säure in der zur Gasabsorption angewendeten Kalilauge läßt sich nachweisen, wenn man einen Theil derselben mit Salzsäure neutralisirt, dazu Chlorgas leitet und nun mit Chlorbariumlösung versetzt; durch das Chlor wird unter Wasserzersetzung die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt und diese in der Lösung an dem weißen Niederschlage von schwefelsaurem Baryt erkannt, den Chlorbariumlösung erzeugt; ist in dem Gase schon Schwefelwasserstoff nachgewiesen worden, so wird niemals eine Prüfung auf schweflige Säure nöthig sein, da beide Gase nicht neben einander bestehen können, sondern sich gegenseitig in Schwefel und Pentathionsäure zersetzen. Kommen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Cyanwasserstoffgas, ferner Chlor- und Cyangas in einem Gasgemisch vor, so werden sie sich mit dem Kalihydrat zersetzen resp. verbinden; unter Abscheidung von Wasser bilden Chlor-, Jod-, Brom-, Cyanwasserstoff mit dem Kaliumoxyd: Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-Kalium, während Chlor und Cyan zum Theil Chlor- und Cyankalium, zum Theil unterchlorigsaures und cyansaures Kaliumoxyd mit dem Kalihydrat bilden; aus den Reactionen, welche man mit der zur Gasabsorption angewendeten Kalilösung auf Chlor und Cyan anstellt, läßt sich daher bei Gegenwart derselben nicht entscheiden, ob sie als Wasserstoffverbindungen oder frei in dem Gase enthalten und von der Kalilösung aufgenommen waren. Neutralisirt man die Kalilösung mit Salpetersäure und erhält man in einer Probe derselben mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen weißen oder gelblichen Niederschlag, der sich in mäßig verdünnter Salpetersäure nicht auflöst und nach dem Schütteln sich leicht in käseartigen Flocken abscheidet, so kann Chlor, Jod, Brom und Cyan an Kalium gebunden in der Lösung sein. Zur Nachweisung derselben verfährt man auf folgende Weise: Die alkalische Lösung wird mit Salpetersäure beinahe neutralisirt; ein Theil dieser schwach alkalischen Lösung wird mit Eisenvitriollösung, die längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist, vermischt: entsteht ein schmutzig grüner Niederschlag, der nach Zusatz von Schwefelsäure in Berlinerblau sich verwandelt, so war Cyan vorhanden. Zu einem anderen Theil der Lösung, welcher mit Salpetersäure sauer gemacht ist, wird etwas dünner Stärkekleister gesetzt: entsteht ein violetter oder schwarzblauer Niederschlag von Jodstärke, so war Jod vorhanden. Die von der Jodstärke schnell abfiltrirte saure Lösung wird noch etwa vorhandenes Brom, das sich nicht so schnell wie Jod mit Stärkemehl verbindet, und Chlor enthalten; zu einem Theil derselben leitet man Chlorgas und schüttelt die Lösung mit etwas Aether: eine gelbe Farbe des aufschwimmenden Aethers ist vom gelösten Brom bedingt; der andere Theil der Lösung wird aus einer kleinen Retorte mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhitzt: entweichen rothgelbe Dämpfe von Chromacichlorid in die Vorlage, die nach Zusatz von Ammoniak nicht verschwinden, so war Chlor zugegen. Die Gegenwart von Ammoniak in der Kalilauge, welche mit dem untersuchten Gase in Berührung war, läßt sich durch den Geruch und für sehr geringe Mengen nachweisen, wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Kalilösung hält und dabei weiße Dämpfe von Chlorammonium auftreten.

In der Regel lassen sich diese durch Kalilösung absorbirbaren Gase auch auf directe Weise nachweisen. Setzt man zu dem ursprünglichen Gasgemenge, ohne daß es vorher mit Kalilösung behandelt war, Kalkwasser und schüttelt man dieses mit dem Gase, so wird eine darin entstehende milchige Trübung auf die Gegenwart von Kohlensäuregas schließen lassen; damit gleichzeitig vorhandene stark saure Gase diese Reaction nicht hindern, muß ein Uebermaß von Kalkwasser angewendet werden. Entsteht beim Schütteln eines Gases mit salpetersaurer Silberoxydlösung in derselben ein schwarzer Niederschlag, so deutet dieses auf Schwefelwasserstoffgas, was

leicht auch an seinem eigenthümlichen, unangenehmen Geruch erkannt werden kann; jedoch muß man sich bei dieser Reaction vorher von der Abwesenheit des Phosphor-, Arsenik- und Antimonwasserstoffgases überzeugt haben, die auch dunkle Niederschläge in Silberoxydlösung hervorbringen. Wenn ein Gas die blaue Farbe von Lackmustinctur zerstört und feuchtes Lackmuspapier bleicht, außerdem zum Theil oder ganz von Quecksilber absorbirt wird, so enthielt das Gas Chlorgas oder bestand daraus ganz. Schweflige Säure läßt sich in einem Gase schon an dem Geruch erkennen, bestimmter aber noch durch feuchtes Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd nachweisen, die durch Sauerstoffabgabe die Bildung von Schwefelsäure aus der schwefligen Säure veranlassen und sich als Oxyde sogleich mit der Schwefelsäure zu weißen Salzen vereinigen. Bringt man etwas rothes Quecksilberoxyd und Wasser mit dem Gase zusammen, so absorbirt ersteres etwa vorhandenes Cyanwasserstoffgas, aber nicht Cyan; letzteres läßt sich nachher durch Kalilösung absorbiren, und ist somit eine Methode gegeben, freies Cyan neben Cyanwasserstoff in einem Gase zu erkennen.

Unter den nicht durch Kalihydratlösung absorbirbaren Gasen sind einige sehr leicht direct nachzuweisen, andere aber nur bei quantitativen Untersuchungen mit Sicherheit zu erkennen.

Sauerstoff läßt sich dadurch nachweisen, daß ein in das Gas hineingebrachter glimmender Körper lebhaft verbrennt, ohne daß das Gas sich selbst entzündet; unter allen übrigen nicht brennbaren Gasen zeigt außer dem Sauerstoff nur noch das Stickoxydulgas die Eigenschaft, die lebhafte Verbrennung glimmender Körper hervorzurufen; um sich von der Abwesenheit des letzteren zu überzeugen, kann man das Gas mit Stickoxydgas mischen und aus den dabei entstehenden rothen Dämpfen von salpetriger Säure mit Sicherheit auf Sauerstoff schließen, da Stickoxydul diese mit Stickoxyd nicht erzeugt. Der Sauerstoff wird von Phosphor, Schwefelkalium, durch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze absorbirt, die aber dazu stets befeuchtet angewendet werden müssen. Eine kleine Phosphorkugel wird an einem Platindraht befestigt, mit Wasser befeuchtet und in den mit Gas gefüllten Cylinder hineingehalten; man läßt sie an einem mäßig warmen Orte oder im Sonnenlichte mit dem Gase in Berührung und sieht die Absorption als beendigt an, wenn keine weißen Nebel von phosphoriger Säure mehr um den Phosphor herum sichtbar sind. Die schärfste Reaction auf Sauerstoff giebt aber eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, die mit Sauerstoff in Berührung sogleich eine blutrothe Färbung annimmt. Wasserstoffgas und ölbildendes Gas geben mit Sauerstoff gemischt durch Berührung mit glühenden Körpern eine mehr oder weniger heftige Explosion, deren Auftreten unter diesen Umständen die Gegenwart des Sauerstoffgases anzeigt. Wird in den durch Kalilösung nicht absorbirten Gasen durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein schwarzer Niederschlag erzeugt, so läßt sich auf die Anwesenheit von Phosphorwasserstoff-, Arsenikwasserstoff- und Antimonwasserstoffgas schließen. Um sie zu unterscheiden, bringt man eine Lösung von Quecksilberchlorid in das Gas und schüttelt es damit: Phosphorwasserstoffgas giebt damit einen gelben, Arsenikwasserstoffgas einen braungelben und Antimonwasserstoffgas einen weißen Niederschlag. Leitet man die Gase durch ein enges Glasrohr und erhitzt dieses an einigen Stellen bis zum Glühen, so scheiden sich Phosphor, Arsenik oder Antimon hinter der Flamme an der kalten Stelle des Rohres ab.

Wasserstoffgas erkennt man daran, daß es mit schwach bläulicher Flamme brennt, im reinem Zustande geruchlos ist, mit einem gleichen Volum von Chlorgas gemischt im Tageslicht Chlorwasserstoffsäure bildet, ohne daß ein Ueberschuß von hinzugefügtem Kalkwasser eine milchichte Trübung hervorbringt; durch die letztere Reaction unterscheidet es sich wesentlich vom leichten Kohlenwasserstoffgase, welches mit gelber, an den Rändern blauer Flamme brennt und mit Chlorgas gemengt sich mit diesem nicht verbindet, sondern sich in Chlorwasserstoff und Kohlensäure im Sonnenlichte verwandelt, wovon die letztere Kalkwasser trübt.

Oelbildendes Gas erkennt man an der stark leuchtenden rußenden Flamme, mit der es beim Entzünden verbrennt. Hat man das Gas über Wasser gesammelt und vermischt es mit etwas weniger als seinem gleichen Volum Chlorgas, so zeigen sich kleine Oeltröpfchen (gechlortes Elaylchlorür) und das Wasser nimmt einen ätherartigen Geruch an.

Kohlenoxydgas wird sich ungemengt mit anderen Gasen an der blauen Flamme erkennen lassen, mit der es nach dem Entzünden brennt; in Gemengen ist es jedoch schwierig nachzuweisen, da es z. B. ähnlich wie das leichte Kohlenwasserstoffgas mit Chlorgas und Wasser im Sonnenlichte Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure erzeugt und daher im Ueberschuß zugesetztes Kalkwasser trübt; es wird jedoch leicht von einer concentrirten salzsauren Kupferchlorürlösung absorbirt und dabei aus der Volumverminderung eines damit gemengten Gases erkannt.

Stickgas, ein höchst indifferentes Gas, das sich mit fast allen anderen Körpern nicht direct vereinigen läßt, wird in einem Gasgemenge meistens daran erkannt, daß alle Absorptionsmittel ohne Wirkung auf dasselbe sind; wird ein Gas weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorgas, Schwefelsäure etc. verändert, so läßt sich auf Stickgas schließen. Stickstoffoxydulgas, in dem glimmende Körper wie im Sauerstoffgase brennen, erkennt man daran, daß es mit Stickoxydgas gemischt keine Bildung von salpetriger Säure als rothe Dämpfe wie Sauerstoffgas veranlaßt; Stickoxydgas ist gerade hieran leicht zu erkennen, daß es begierig sich mit Sauerstoff zu rothen Dämpfen, der salpetrigen Säure, vereinigt. Beide Gase sind in Gasgemengen nur schwierig nachzuweisen.

3) Qualitative Analyse des Leuchtgases. Sie dürfte sich in der Praxis wohl nur seltener auf die Bestandtheile erstrecken, welche die Leuchtkraft des Gases vorzugsweise bedingen, da diese durch photometrische Versuche erkannt werden können, als auf diejenigen seiner Bestandtheile, welche zur Verdünnung der leuchtenden Gase dienen oder selbst ohne Nutzen für die Be-

leuchtung sind. So leicht es meistens ist, die Gegenwart eines reinen, unvermischten Gases durch die oben angegebenen Reagentien nachzuweisen, so schwer ist es oft, in einem Gemenge von Gasen die einzelnen Constituenten zu erkennen, da oft mehrere Gase ein gleiches Verhalten gegen Reagentien zeigen oder die Wirkungen derselben wesentlich modificiren. Für die Analyse des Leuchtgases wird man daher nur solche Methoden anwenden können, welche die Reactionen auf die einzelnen Bestandtheile in einer Reihenfolge anordnen, in welcher sie durch veränderte Wirkungen keinen Zweifel zulassen.

In Bezug auf die Zersetzungen, welche Gase unter sich in Gemengen erleiden, hat man auf einige derselben bei Gegenwart anderer nicht Rücksicht zu nehmen; so wird z. B. im Leuchtgase kein Chlorgas auftreten können, da es mit den Kohlenwasserstoffen sich verbinden würde, es wird aus demselben Grunde neben Schwefelwasserstoff nicht auch schweflige Säure darin enthalten sein u. s. w. Dagegen finden sich im Leuchtgase auch noch dampfförmige Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff und andere, welche bei der Analyse nachgewiesen werden müssen.

Naphtalin läßt sich im Leuchtgase nachweisen, wenn man es durch ein bis — 20° C. abgekühltes Rohr langsam hindurchleitet; es scheidet sich in dieser Temperatur in Krystallen aus, welche entzündet mit stark rußender Flamme verbrennen, überhaupt die früher davon angegebenen Eigenschaften besitzen. **Anilin** wird sich bei dieser Abkühlung von — 20° C. nicht flüssig abscheiden, kann aber wie die übrigen im Leuchtgase vorhandenen Basen **Leucolin**, **Picolin** von den gasartigen Bestandtheilen getrennt werden, wenn man eine nicht zu geringe Menge des Leuchtgases mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt; die Lösung, welche **Anilin** neben **Picolin** und **Leucolin** als schwefelsaure Salze enthält, concentrirt man durch Abdampfen und vermischt sie mit einigen Tropfen Vitriolöl und einem Tropfen einer Lösung von saurem chromsauren Kali, wodurch nach wenigen Minuten eine schöne blaue Färbung entsteht, ähnlich wie sie das Anilin auch durch unterchlorigsaure Salze giebt; das Entstehen dieser Farbe läßt mit Sicherheit auf Anilin schließen; Leucolin und Picolin geben diese Reaction nicht. **Carbolsäure** läßt sich aus dem Leuchtgase durch Schütteln desselben mit etwas Weingeist ausziehen; die weingeistige Lösung wird, wenn sie Carbolsäure gelöst hat, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön blau färben und Eisenchloridlösungen ebenfalls blau färben.

Schwefelkohlenstoff läßt sich auf eine sehr einfache Weise im Leuchtgas nachweisen, sobald dieses vollständig frei von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure ist. Erhitzt man auf einem Platindraht etwas kohlensaures Kali in der durch ein Löthrohr, am besten mittelst der großen Gebläselampe, hervorgebrachten Reductionsflamme des Gases, so wird bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff Schwefelkalium gebildet werden. Dieses läßt sich durch Anfeuchten der Kalikugel und Berührung mit einem blanken Silberblech erkennen. Enthält das Gas schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff, so läßt man es vor seinem Eintritt in die Gebläselampe durch einen mit Kalilösung gefüllten Kugelapparat passiren, um diese beiden Gase fortzunehmen. Die Reaction tritt dann stets selbst bei Spuren von Schwefelkohlenstoff ein. **Vogel** (**Dingler's** Journ. 130, 76) leitet das Schwefelkohlenstoff enthaltende Gas durch eine Auflösung von Aetzkali in Alkohol, wobei sich xanthogensaures Kali bildet, dessen Anwesenheit bei Zusatz von Kupfervitriol durch einen zeisiggelben Niederschlag erkannt wird. Auch kann man nach demselben einen Theil der Lösung etwas abdampfen und zur kochenden Lösung essigsaures Bleioxyd setzen, wo dann ein Niederschlag von Schwefelblei entsteht. In eine Lösung von Triäthylphosphin in Aether geleitet, färbt sich letzterer nach **Hoffmann** (**Dingler's** Journ. 158, 22) bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff roth. Nach anderen Methoden, z. B. von **Wright** und **Evans** (**Schilling**, l. c. S. 79) entdeckt man Schwefelverbindungen im Gase durch Bestimmung der beim Verbrennen des Gases entstandenen schwefligen Säure. **Herzog** (**Dingler's** Journ. 159, 292) leitet das Gas in eine gesättigte Lösung von 60 bis 70 Tropfen Ammoniakgas in absolutem Alkohol und 5 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Bleizucker, worauf eine Färbung der Flüssigkeit, dann ein gelbrother Niederschlag entsteht.

Das **ölbildende Gas** läßt sich unter den Bestandtheilen des Leuchtgases leicht nachweisen; vermischt man es mit Chlorgas in einem Cylinder, der durch Wasser an seiner nach unten gekehrten Oeffnung abgesperrt ist, so werden sich bei Gegenwart von ölbildendem Gase an den Wänden des Glascylinders Oeltröpfchen von gechlortem Elaylchlorür herabziehen, die dem Wasser einen angenehmen ätherischen Geruch ertheilen. Besser wendet man jedoch zu dieser Prüfung concentrirte Schwefelsäure an, die man mit dem Leuchtgase in Berührung läßt, denn durch diese werden nicht allein ölbildendes Gas, sondern auch die ihm homologen **Kohlenwasserstoffe von der Formel** C_nH_n absorbirt; man muß jedoch vorher durch ein an einem Platindraht befestigtes Kalistückchen im Gase enthaltene Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entfernt haben und kann dann aus der Volumverminderung des Gases die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe erkennen. Schwierig ist die directe Nachweisung des **Wasserstoffs** neben Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd im Leuchtgase. Man entfernt hierbei zuerst durch Schütteln des Leuchtgases mit Kalilösung die Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, entfernt dann mittelst einer salzsauren Kupferchlorürlösung das im rückständigen Gasgemenge gebliebene **Kohlenoxydgas**, von dessen Anwesenheit man sich aus der beim Schütteln des Gases mit der Lösung entstehenden Volumverminderung überzeugt. (Kohlenoxydgas schwärzt, nachdem man zuvor durch Aspiriren desselben durch Schwefelsäure das Ammoniak weggenommen hat, einen in Palladiumchlorürlösung eingetauchten Streifen Fließpapier, welcher in einer von dem Gas durchstrichenen Röhre liegt.) Das übrigbleibende Gas wird über Quecksilber in einem Cylinder aufgesammelt, der an seinem nach oben gerichteten Boden etwas gebogen ist, wie in Fig. 1256 gezeichnet; man bringt vermittelst eines Eisendrahtes ein Stückchen Kalium so in den Cylinder, daß

es in seinem zur Seite gebogenen Theile zu liegen kommt, erhitzt es dann gelinde bis zum Schmelzen mit einer Lampe, bis zur beginnenden Absorption des Wasserstoffgases; die Temperatur wird einige Zeit unterhalten, damit aller Wasserstoff absorbirt wird; er bildet mit dem Kalium ein grünes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in Kali und Wasserstoff zerfällt. Da das Kalium auf die übrigen Gemengtheile des angewendeten Gases nicht einwirkt, so wird die Anwesenheit von Wasserstoff auch aus der Volumverminderung des Gases zu erkennen sein. Neben Stickgas bleiben leichtes Kohlenwasserstoffgas und ölbildendes Gas nebst seinen homologen Kohlenwasserstoffen zurück; durch Hineinbringen einer mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Kohksfugel in das Gasgemisch entfernt man die letzteren und erkennt dann das leichte Kohlenwasserstoffgas an seiner wenig leuchtenden Flamme, sowie an seinem Verhalten gegen Chlorgas, mit dem es besonders im Sonnenlichte Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure bildet, welche erstere durch Silbersalze, letztere durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser nachgewiesen werden können. Stickgas bleibt zurück und läßt sich positiv nachweisen, wenn man es mit Sauerstoff und Wasserstoff mischt und das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet; es bildet sich dabei aus dem Stickgas etwas Salpetersäure, deren Gegenwart sich leicht an der rothbraunen Farbe erkennen läßt, welche in dem mit dem verpufften Gase geschüttelten Wasser durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriollösung entsteht.

Sauerstoff läßt sich eben so wie atmosphärische Luft mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure im Leuchtgase erkennen; die Lösung färbt sich dabei blutroth. Thompson (Deutsche Industrieztg.) läßt das Gas durch Manganoxydulhydrat strömen, welches sich bei einem Luftgehalt unter Veränderung der Farbe in Braun und Schwarz höher oxydirt. Man erhält das Reagens durch Auflösen von 1 Th. wasserfreiem schwefelsauren Manganoxydul in 2 Th. warmem Wasser in einer Woulf'schen Flasche, Zusatz von 4 Th. weinsaurem Kali-Natron in 6 Th. warmem Wasser und so viel Aetznatronlauge, daß das Ganze beim Schütteln eine klare Lösung bildet. Dann leitet man das Gas durch, indem man vorher zur Verhütung eines Luftzutrittes schnell operirt hat. Man läßt in der Minute etwa einen Cubikfuß Gas durchstreichen. Kohlensäure läßt sich an einer Trübung von Kalkwasser nachweisen, welches mit dem Leuchtgase geschüttelt wurde. Schweflige Säure wird von braunem Bleisuperoxyd absorbirt, indem sie sich auf Kosten des letzteren in Schwefelsäure und diese mit dem Bleioxyd in weißes schwefelsaures Bleioxyd umsetzt, welches nach dem Uebergießen mit Salpetersäure ungelöst zurückbleibt. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkte Papierstreifen werden durch schweflige Säure grau von ausgeschiedenem Quecksilber, Salzsäure vertreibt die Färbung nicht. Ist im Leuchtgase Schwefelwasserstoffgas enthalten, so entfernt man es durch Schütteln mit einer Metallsalzlösung, welche nicht durch die übrigen Bestandtheile des Gases zersetzt wird; Bleizuckerlösung dürfte sich hierzu eignen. Ein mit Bleiessig getränktes ungeleimtes feuchtes Papier wird in schwefelwasserstoffhaltigem Leuchtgas graubräunlich, silberglänzend.

Ammoniak färbt einen mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung getränkten Papierstreifen braun bis schwarz, welche Farbe durch Salzsäure unter Bildung von Quecksilberchlorür verschwindet. Bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff wird eine sehr verdünnte neutrale Kupfervitriollösung blau. Das empfindlichste Reagens auf Ammoniak ist nach Neßler eine mit Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium, welche mit Ammoniak eine braune unlösliche Verbindung giebt.

Cyanammonium wird aus dem Leuchtgase abgeschieden, wenn man es mit Wasser anhaltend schüttelt; das Cyanammonium geht dabei in Lösung und läßt sich in derselben mittelst salpetersauren Silberoxyds nach dem Zusatz von wenig Salpetersäure an dem flockigen, käsigen, weißen Niederschlag von Cyansilber erkennen, welches beim Erhitzen sich in Silber, Cyangas und etwas Paracyan zerlegt.

4) Quantitative Analyse der Gase überhaupt. Die Ausführung derselben richtet sich stets nach der Natur des zu bestimmenden Gases; entweder wird es mit Gasen von bekannten Eigenschaften in einer Eudiometerröhre gemischt, mittelst des elektrischen Funkens das Gemenge entzündet und aus der Volumverminderung die Quantität des verbrannten Gases ermittelt, oder die in Absorptionsröhren eingeschlossenen Gase werden mit Substanzen in Berührung gebracht, welche sie ganz oder theilweis absorbiren, die mithin eine an den Theilstrichen der Absorptionsröhre leicht abzulesende Volumverminderung des Gases herbeiführen, aus der sich die Quantität der Gasbestandtheile berechnen läßt; seltener werden die Producte quantitativ ermittelt, welche nach der Gasabsorption aus den Absorptionsstoffen entstanden sind, um die Menge des aufgenommenen Gases zu erfahren.

Alle zur Analyse nöthigen Gasverbrennungen werden in verschlossenen Eudiometerröhren vorgenommen; sie werden zunächst mit Quecksilber gefüllt, dann in eine Quecksilberwanne mit ihrem offnen Ende nach unten gekehrt, bis zu einem gewissen Theilstrich mit Gas gefüllt und dadurch verschlossen, daß man ihr unter Quecksilber befindliches offenes Ende gegen eine am Boden der Quecksilberwanne befindliche Korkplatte preßt, die mit vulcanisirtem Kautschuk überzogen ist; mittelst eines Stativs wird das Eudiometer festgehalten. Bei einer Verbrennung von Gasen in Eudiometern können leicht durch das Einströmen des Quecksilbers in den von den verbrannten Gasen innegehabten Raum kleine Luftbläschen in das zu messende Gas einströmen, die auf der Kautschukplatte sich gesammelt haben; es ist daher nothwendig, jedes Mal vor dem Gebrauch das Kautschukplättchen mit Quecksilberchloridlösung zu befeuchten, wodurch sich eine zarte Schicht von Quecksilberchlorür auf dem Kautschuk bildet, die eine vollständige Adhäsion des Quecksilbers an demselben vermittelt und jede Luftadhäsion beseitigt. Die Entzündung der Gase geschieht stets durch den elektrischen Funken, der in der inneren Wölbung des Eudiometers

von einem Ende des eingeschmolzenen Platindrahtes zum anderen überspringt, nachdem man einen der Platindrähte außen mit einer Leidner Flasche berührt hat; letztere besteht in einem 3 Zoll hohen und 1 Zoll weiten Glascylinder, der inwendig mit Stanniol, auswendig aber mit Platinfolie belegt ist; in Verbindung mit ihrer inneren Belegung steht eine Metallstange, die sich vom Boden der Flasche erhebt, einige Zoll über deren Rand hinausragt und an ihrem oberen Ende einen kugelförmigen Knopf trägt. Um solche Flasche mit Elektricität zu laden, wendet man eine Porzellanröhre an, die nur vor dem hervorragenden eisernen Knopf der Flasche mit einem Amalgam gerieben zu werden braucht, das man sich durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Quecksilber, 1 Th. Zinkblech und 1 Th. Stanniol in einem Glaskölbchen leicht darstellen kann und das um so geschmeidiger erhalten wird, je öfter es umgeschmolzen ist.

Sind die zu prüfenden Gase einfach oder von der Art, daß sie durch Absorptionsmittel vollständig verschwinden oder nach der Vermischung mit bekannten Gasen und dem Entzünden flüssige Verbindungen geben, so ist ihre Analyse leicht nach der angegebenen Weise auszuführen; umständlicher ist sie jedoch bei gemengten Gasen, deren Trennung je nach der speciellen Natur jedes einzelnen Bestandtheiles oft verschiedene Operationen erfordert; es muß hiernach selbstverständlich einer quantitativen Gasanalyse die qualitative voraufgehen.

Man beginnt bei der Analyse gemischter Gase mit der Absorption von Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäure, schwefliger Säure, Sauerstoffgas, ölbildendem Gase; der unabsorbirt gebliebene Gasrückstand, der gewöhnlich außer Stickstoff nur noch Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas u. s. w. enthält, wird später untersucht. Nur solche Substanzen können als Absorptionsmittel für Gase dienen, die eine Anwendung gestatten, ohne daß das Gas dabei mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, und die entweder gar keine oder eine genau bestimmbare Dampftension besitzen. Gewöhnlich wendet man sie in Gestalt kleiner Kugeln an, die vermittelst eines daran befindlichen Platindrahtes durch das Quecksilber in die Absorptionsröhre emporgeschoben werden. Aus schmelzbaren Substanzen lassen sich solche Kügelchen leicht darstellen, indem man sie in eine Kugelform gießt und zugleich einen mit einer Umbiegung versehenen Platindraht vertical in die Form senkt; ist das Absorptionsmittel nicht schmelzbar, so wird es fein gepulvert, mit Wasser zu einem Brei angerieben und dieser in eine Kugelform gepreßt, in welcher das mehrere Male gebogene Ende eines Platindrahtes sich befindet; meistens haben diese Kugeln nach dem Trocknen hinlängliche Festigkeit, oft aber auch den Uebelstand, daß sie in ihren Poren erhebliche Gasmengen absorbiren; tränkt man sie dann aber mit einer für Gasabsorption unempfänglichen Flüssigkeit, z. B. mit syrupdicker Phosphorsäure, so eignen sie sich sehr gut zu gasometrischen Versuchen. Um Flüssigkeiten als Absorptionsmittel bei Gasanalysen verwenden zu können, bedient man sich einer an Platindraht befestigten Kohkskugel, die wegen ihrer Porosität bedeutende Flüssigkeitsmengen aufnehmen kann; man fertigt sie aus 1 Th. feinpulverisirter, schwefelkiesfreier Steinkohle und 2 Th. Kohks, indem man diese fein gepulvert in eine Kugelform um den darin eingesenkten Platindraht schüttet und sie erst langsam, dann stärker bis zum Rothglühen erhitzt; ist die erhaltene Kohkskugel zu porös, so tränkt man sie mit Zuckersyrup und glüht sie noch einmal stark über der Weingeistlampe aus. Vor der Anwendung müssen diese Kugeln jedoch noch stets mit Königswasser ausgezogen werden, um die darin etwa vorhandenen Metalle und Schwefelmetalle zu entfernen. Auch Papiermachékugeln lassen sich hierzu anwenden. Damit die zur Absorption verwendeten Kugeln keine auf ihrer Oberfläche adhärirende Luft in die zu messenden Gase hineinführen, taucht man sie nach der Befeuchtung unter Quecksilber, streift die Luft nach dem Drahte hin mit den Fingern ab und läßt diesen zwischen Daumen und Zeigefinger emporgleiten, bis die Kugel über dem Quecksilber an der Wand des Absorptionsrohres zum Vorschein kommt; ebenso hat man auf das an der Kugel adhärirende Gas bei der Entfernung aus dem Gase Rücksicht zu nehmen und muß sie stoßweise unter das Quecksilber ziehen, bis sie auf dem Niveau des Quecksilbers nur noch an einem kleinen Pünktchen erkennbar ist. Flüssige Absorptionsmittel direct mit dem Gase in Berührung zu bringen, ist nicht rathsam, da je nach dem Mengungsverhältnisse der Gase und dem Absorptionscoefficienten der Flüssigkeit Verluste dabei entstehen müssen. Enthält ein Gasgemenge auch ein nicht entzündliches und nicht absorbirbares Gas, z. B. Stickstoff, so läßt sich dieses schließlich bestimmen, wenn man das nach der Verbrennung und Absorption neben dem indifferenten Gase übrig gebliebene Sauerstoffgas durch Verpuffen mit einer bestimmten Menge Wasserstoff im Ueberschuß ermittelt und von dem gesammten übrig gebliebenen Gasvolum abzieht.

Jede durch Absorptionsmittel oder Verbrennung entstehende Volumveränderung der Gase muß auf gleiche Temperatur und Druck bezogen und berechnet werden; die Beobachtung des Thermometers und Barometers ist bei jedesmaliger Ablesung der Volumveränderungen in der Eudiometerröhre nicht außer Acht zu lassen und die Berechnungen der Gasbestandtheile lassen sich am besten anstellen, wenn man alle beobachteten Volumänderungen auf 0° C. und 760 Millim. oder 1 Meter Druck reducirt.

Wir geben im Folgenden einige Methoden zur quantitativen Analyse mehrerer Gase, deren Eigenschaften die Anwendung der verschiedensten Reagentien erfordern.

Sauerstoff für sich oder auch mit Stickstoff gemengt wird durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoffgase bestimmt. Man entwickelt dieses in einem kleinen Glaskolben aus reinem Zink mit verdünnter Schwefelsäure, läßt es, nachdem die Entwicklung 5 bis 10 Minuten gedauert hat, um die im Glase enthaltene atmosphärische Luft zu entfernen, durch ein gebogenes mit Kalistückchen gefülltes Glasrohr gehen, damit übergerissene Schwefelsäure und etwa beigemengtes Schwefelwasserstoffgas daraus zurückgehalten werden, und leitet es direct in das über Quecksilber im Eudiometer aufgesammelte Sauerstoff enthaltende Gas. Hat eine vorher angestellte Prüfung mit pyrogallussaurem Kali ergeben, daß dieses fast aus reinem Sauerstoff besteht, so

leitet man das 3- bis 10-fache seines Volums Wasserstoffgas hinzu; ist es dagegen ein sauerstoffarmes Gas, so genügt die doppelte Menge Wasserstoffgas; ein zu großer Ueberschuß verhindert die Verbrennung. Die in dem Eudiometer gemischten Gase werden mit Hülfe der beschriebenen Leidner Flasche entzündet, indem man deren Metallknopf dem einen äußeren Ende des eingeschmolzenen Platindrahtes nähert; der elektrische Funken springt in der Wölbung des Eudiometers von einem Draht zum anderen über und entzündet dabei die gemischten Gase, von denen $^2/_3$ Theile Wasserstoffgas sich mit $^1/_3$ Theil Sauerstoffgas unter Explosion zu Wasser verdichten. Bei einiger Uebung erkennt man an der Stärke der Explosion, ob das Verhältniß des entzündlichen Wasserstoffgases zum nicht entzündlichen Sauerstoffgase ein solches war, daß eine vollständige Verbrennung erfolgen konnte.

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft läßt sich auf gleiche Weise bestimmen; die Luft wird in einer großen Arzneiflasche gesammelt, an deren innerer Seite ein Stückchen Chlorcalcium und Kalihydrat mit Hülfe eines Wassertropfens befestigt ist, damit durch ersteres alle Feuchtigkeit, durch letzteres alle Kohlensäure entfernt wird. Die dazu nöthigen Eudiometer müssen fast 1 Meter lang sein, sie lassen sich daher umgekehrt in Quecksilber stehend nicht mit Quecksilber gefüllt erhalten und die Luft muß in dieselben geleitet werden, während sie sich in einer schrägen Lage befinden. Die Luft wird stets im Maximum von Feuchtigkeit gemessen, weshalb man vor dem Einfüllen des Quecksilbers in das Eudiometer einen sehr kleinen Wassertropfen bringt, damit sich die inneren Wandungen desselben beim Füllen mit Quecksilber benetzen können. Man läßt ein bestimmtes Luftvolum in das Eudiometer einströmen, mischt es mit etwa seinem gleichen Volum Wasserstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken. Das ursprüngliche Luftvolum, dessen Zunahme durch das Wasserstoffgas und dessen Abnahme nach der Explosion muß genau zugleich mit dem jedesmaligen Barometer- und Thermometerstande und der Differenz zwischen den innerhalb und außerhalb des Eudiometers stehenden Quecksilberniveaux notirt werden, um darnach alle Volumina auf 0° C. und 1 Meter Quecksilberhöhe berechnen zu können. Bei sehr genauen Messungen muß man noch das Volum des bei der Verbrennung gebildeten Wassers von dem dabei verschwundenen Gasvolum abziehen; zu dieser Correction genügt jedoch, das verschwundene auf 1 Meter Druck und 0° C. reducirte Gasvolum mit 0,0007 zu multipliciren und das Product von der beobachteten Volumverminderung abzuziehen. Die Reduction der beobachteten Gasvolumina auf 0° C. und 1 Meter Druck geschieht nach den vorher angegebenen Formeln auf folgende Weise:

Temperatur: 0°,9. Barometerstand: 0m,7397.

Angewendetes Luftvolum	831,6 Vol.
Differenz des äußeren und inneren Quecksilberniveaus	0m,2125
Nach Zulassung von Wasserstoff	994,7 Vol.
Differenz der beiden Quecksilberniveaux	0m,0561
Nach der Explosion	808,0 Vol.
Differenz der beiden Quecksilberniveaux	0m,2382

Zieht man die Differenzen der beiden Quecksilberniveaux innerhalb und außerhalb des Eudiometers vom Barometerstande ab, so erhält man den Druck, unter dem jedes Gas bei 0°,9 gestanden hat. Auf bereits angeführte Weise werden die beobachteten Gasvolumina dann auf den Druck bei 1 Meter und 0° C. reducirt; z. B. das angewendete Luftvolum:

Barometerstand 0m,7397 — Differenz 0m,2125 = 0m,5272 bei 0°,9 C.

$$831{,}6 \cdot \frac{0{,}5272}{1{,}0000} \cdot \frac{273}{273{,}9} = 436{,}97.$$

Als Resultate der Analyse erhält man hiernach:

	Vol. bei 0° und 1m Dr.
Angewendete Luft	436,97
Nach Zulassung des Wasserstoffs	677,74
Nach der Explosion	403,88

Da $^2/_3$ Theile Wasserstoff und $^1/_3$ Theil Sauerstoff sich nach der Explosion zu Wasser verbunden haben, so erfährt man den Sauerstoffgehalt von 436,97 Vol. Luft, wenn man das verschwundene Gasvolum = 273,86 mit 3 dividirt, woraus sich der Procentgehalt der Luft an Sauerstoff zu 20,9 ergiebt.

Wenn Sauerstoffgas mit brennbaren Gasen gemengt vorkommt, so muß es aus der Volumverminderung bestimmt werden, welche eine mit pyrogallussaurer Kalilösung getränkte Papiermachékugel im Gase verursacht; nur muß man vorher alle durch Kali absorbirbaren Gase entfernt haben und vor dem Ablesen des Gasvolums das Gas durch ein an einem Platindraht befestigtes Kalikügelchen trocknen.

Wasserstoffgas wird durch Verbrennen mit Sauerstoffgas bestimmt, das man sich durch Erhitzen von chlorsaurem Kali und etwas Braunstein in einer Retorte darstellen kann; man leitet es in solcher Menge zu dem Wasserstoffgase, daß sein Volum das Dreifache desselben beträgt. Hierbei ist zu beachten, daß vor der Verbrennung alle absorbirbaren Bestandtheile des Gases entfernt werden, und daß bei Anwesenheit von Stickgas dieses nicht eine Bildung von Salpetersäure beim Verpuffen veranlaßt; beträgt die Menge des Stickgases wenigstens das Sechsfache vom Sauerstoff- und Wasserstoffgase, was man durch Zusatz von Luft leicht erreichen kann, so kann sich jedoch bei der auftretenden Temperatur keine Salpetersäure bilden.

Kohlenoxydgas wird für sich oder auch gemengt mit Sumpfgas, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickgas durch eine concentrirte saure Lösung von Kupferchlorür absorbirt; man entfernt zunächst alle durch Kali absorbirbaren Gasbestandtheile, bringt dann die Kupferchlorürlösung mittelst eines damit befeuchteten Papiermachékügelchens in das im Eudiometer gesammelte Gasgemenge, läßt es einige Zeit damit in Berührung, trocknet wieder mit einer kleinen Aetzkalikugel und berechnet aus der Volumverminderung des Gases seinen Gehalt an Kohlenoxydgas auf die bei der Luftanalyse erwähnte Weise. Reines Kohlenoxydgas läßt sich auch durch Verpuffen mit Sauerstoff im Eudiometer bestimmen, da es sich damit in Kohlensäure verwandelt, die durch Kalikügelchen absorbirt werden kann; aus der Kohlensäure wird die Menge des Kohlenoxyds leicht berechnet.

Kohlensäure wird vollständig von einer an einen Platindraht gegossenen und mit wenig Wasser befeuchteten Kalikugel absorbirt, besonders wenn diese wiederholt in das Gas eingeführt wird; nachdem man noch das zurückbleibende Gas mit einer Kalikugel getrocknet hat, berechnet man aus der Raumverminderung desselben den Kohlensäuregehalt.

Oelbildendes Gas kann, wenn es allein vorkommt, sehr genau durch Verbrennung mit Sauerstoffgas bestimmt werden. Da die hierbei auftretenden Explosionen in der Regel so heftig sind, daß die Eudiometer zerschmettert werden, so verdünnt man das Gas mit so viel atmosphärischer Luft, daß auf 1 Theil des explosiven Gemenges bis 20 Theile unverbrennliches Gas vorhanden sind. Im Gasgemenge wird das ölbildende Gas besser durch Absorption bestimmt; eine Kohksfugel wird mit einer Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger befeuchtet, so mittelst Platindrahts in das Gas gebracht; das ölbildende Gas wird davon leicht absorbirt; die zurückbleibenden Gase müssen durch Hineinbringen einer Kalikugel erst wieder von den Schwefelsäuredämpfen befreit werden, ehe sie weiter bestimmt werden können; sind zugleich mit dem ölbildenden Gase schweflige Säure und Kohlensäure vorhanden, so müssen diese zuerst entfernt werden. Durch die Schwefelsäure werden jedoch auch die dem ölbildenden Gase homologen Kohlenwasserstoffe absorbirt, welche die Leuchtkraft des Leuchtgases wesentlich mit bedingen, und es ist somit die Schwefelsäure ein geeignetes Mittel, um die leuchtenden Bestandtheile des Leuchtgases zu bestimmen.

Sumpfgas verbrennt mit dem Doppelten seines Volums von Sauerstoffgas gemengt in der Eudiometerröhre vollständig zu Wasser und zu Kohlensäure, welche letztere dasselbe Volum wie das angewendete Kohlenwasserstoffgas hat; die Kohlensäure kann durch Absorption mittelst Kalikugel entfernt und aus dem verschwindenden Gasvolum die Menge von Sumpfgas berechnet werden; natürlich müssen vor der Bestimmung alle durch Kalihydrat absorbirbaren Bestandtheile des Gases entfernt und auch darauf gesehen werden, daß sich aus etwa beigemengtem Stickgas keine Salpetersäure bilden kann.

5) **Quantitative Analyse des Leuchtgases.** Durch eine vorläufige qualitative Untersuchung muß man sich bereits über die Bestandtheile des Leuchtgases Kenntniß verschafft haben, ehe man deren quantitative Bestimmung beginnt. Das Leuchtgas wird in einem der Temperaturveränderung nicht unterliegenden Raume in einem größeren Cylinder über Quecksilber aufgesammelt und dann in einige Eudiometer oder Absorptionsröhren vertheilt. Zuerst werden darin die durch Absorptionsmittel zu entfernenden Gase bestimmt, dann folgt die Ermittelung der brennbaren Bestandtheile durch Verbrennung mit Sauerstoff.

Man beginnt mit der Entfernung und Bestimmung der **schwefligen Säure** oder des **Schwefelwasserstoffgases**; beide werden zusammen nie im Leuchtgase auftreten, da sie im feuchten Zustande, also auch im Leuchtgase nicht neben einander sein können, ohne sich zu zersetzen; für beide Gase kann ein und dasselbe Absorptionsmittel dienen. In ein über Quecksilber aufgefangenes, genau bestimmtes Volum Leuchtgas bringt man ein am Platindraht befestigtes Kügelchen von Mangansuperoxyd, das mit dicker syrupartiger Phosphorsäure befeuchtet ist, läßt es einige Zeit darin, entfernt es, ohne adhärirende Gastheilchen mit der Kugel fortzunehmen, und achtet darauf, daß die Feuchtigkeit an den Eudiometerwänden bei der Absorption des Schwefelwasserstoffs nicht verschwindet, sonst muß man das Gas mit einem Kügelchen von fester glasiger Phosphorsäure, die an einem Platindraht befestigt ist, austrocknen. Man notirt das zurückgebliebene Gasvolum, die Differenz zwischen dem innerhalb und außerhalb der Röhre befindlichen Quecksilberniveau, den Barometer- und Thermometerstand. Das Braunsteinkügelchen wird dadurch erhalten, daß man feingepulverten und geschlämmten Braunstein mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei anmengt, in eine mit Oel abgeriebene Kugelform bringt, in der sich ein am Ende korkzieherartig gebogener Platindraht befindet. Die Form wird auf eine nicht zu heiße Sandkapelle gelegt und nach dem Trocknen die Kugel aus der Form herausgenommen. Sie darf nur bis zu dem Grade mit Phosphorsäurelösung befeuchtet werden, daß sie beim Durchführen durchs Quecksilber noch hinreichende Festigkeit behält. (Letheby's Verfahren der Schwefelbestimmung in Fresenius' Zeitschr. 2, 441.)

Um die im zurückbleibenden Gasvolum enthaltene **Kohlensäure** zu bestimmen, kann man hierauf eine an einem Platindraht befestigte und etwas befeuchtete Kalikugel in das Gas bringen und dabei beachten, daß die Eudiometerwände nicht von derselben berührt werden. Die Kohlensäure wird sehr schnell vom Kali absorbirt, ehe man jedoch das Gasvolum, die Differenz der beiden Quecksilberniveaux, sowie Barometer- und Thermometerstand notirt, muß man das rückbleibende Gas mittelst einer vollkommen wasserfreien Kalikugel trocknen.

Pettenkofer wendet zur Bestimmung der Kohlensäure ein in 100 Raumtheile getheiltes, am offenen Ende nach oben gebogenes Eudiometer an, füllt dasselbe mit Wasser, dann bis zum Nullpunkt mit Gas, bringt ein erbsengroßes Stück Kali in die Röhre, verschließt das gekrümmte offene Ende mit dem Daumen und schüttelt. (Siehe auch Fresenius' Zeitschr. 4, 231; 5, 87.) Ein anderer zweckmäßiger Apparat zur Kohlensäurebestimmung ist von Rüdorff (Dingler's Journ. 178, 448) construirt.

Der **Sauerstoffgehalt** des Leuchtgases, der aus beigemischter atmosphärischer Luft herrühren kann, wird nun aus dem zurückbleibenden Gase in derselben Absorptionsröhre ermittelt; man bringt auf schon angegebene Weise ein Papiermachékügelchen, mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt, in das Gas, läßt es darin einige Zeit und notirt nach dem Austrocknen des Gases Volum, Differenz der Quecksilberstände, Barometer- und Thermometerstand.

Wie schon bei Berechnung der Analyse von atmosphärischer Luft angeführt, werden die Differenzen zwischen dem inneren und äußeren Quecksilberstande des Eudiometers vom jedesmal beobachteten Barometerstande abgezogen, um den Druck zu erfahren, unter welchem das

Gas bei der notirten Temperatur gestanden hat; dann werden diese auf 0°C. und 1 Meter Quecksilberhöhe berechnet und die erhaltenen Volumdifferenzen ergeben die Menge der absorbirten Gase nach dem schematischen Beispiele:

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck.
Anfängliches Gasvolum	120,5	0,7250	2,8	86,48
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs	120,0	0,7259	2,8	86,23
Nach Absorption der Kohlensäure	115,2	0,7320	3,0	83,41
Nach Absorption des Sauerstoffs	114,4	0,7341	3,0	83,06

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

Schwefelwasserstoff	0,25
Kohlensäure	2,82
Sauerstoff	0,35
Uebrige Bestandtheile ...	83,06
	86,48

Um die übrigen Bestandtheile zu bestimmen, werden in einem Theil des zurückgebliebenen Gases Elayl und Kohlenwasserstoffe nach der Formel $C_n H_n$ mit Schwefelsäure bestimmt; man befeuchtet ein Kohlskügelchen mit einem Gemisch von wasserfreier und wasserhaltiger Schwefelsäure, bringt es auf die bekannte Weise in das Gas, läßt es darin einige Zeit, entfernt die im Eudiometer verbreiteten sauren Dämpfe vermittelst einer Kalikugel und notirt schließlich Gasvolum, Temperatur, Druck und Differenz des Quecksilberstandes.

Folgende Zahlen mögen bei der Berechnung nach früher angegebenen Formeln erhalten sein:

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck.
Anfängliches Volum	103,1	0,7266	3,3	74,02
Nach Absorption mit Schwefelsäure	96,5	0,7217	2,4	69,04

In 74,02 Vol. sind 4,98 Vol. oder in 86,48 Vol. des vorhin zurückgebliebenen Leuchtgases sind 5,59 Vol. Elayl und andere ihm homologe Kohlenwasserstoffe.

Das nach der Bestimmung dieser Bestandtheile übrig bleibende Gas wird in ein Eudiometer übergefüllt und durch Verbrennung mit Sauerstoff auf die schon angegebene Weise analysirt. Um die bei einer solchen Verbrennung mögliche Salpetersäurebildung zu vermeiden, mischt man ein bestimmtes Volum von dem übrig gebliebenen Leuchtgase mit so viel atmosphärischer Luft, daß ungefähr auf ein Volum des ersteren 8 bis 12 Volumina der letzteren und 2 Volumina Sauerstoff kommen; nach der ersten Explosion wird die sich gebildet habende Kohlensäure aus dem Eudiometer durch ein hineingehaltenes Kalikügelchen absorbirt, dann der im Ueberschuß vorhandene Sauerstoff durch Zusatz von Wasserstoff und Verbrennung des Gasgemenges entfernt und bei jeder Ablesung des Gasvolums Druck und Temperatur berücksichtigt.

Die beobachteten Volumveränderungen des Leuchtgases mögen nachfolgende Zahlen ergeben haben:

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1m Druck.
Anfängliches Volum	256,0	0,3395	2,0	86,28
Nach Zulassung der Luft ..	750,7	0,7358	2,2	547,90
Nach Zulassung von Sauerstoff	814,3	0,7394	2,2	597,25
Nach der Explosion	688,0	0,6754	2,2	460,95
Nach Absorption der Kohlensäure	645,1	0,6537	0,5	420,94
Nach Zulassung von Wasserstoff	819,0	0,7490	0,5	612,30
Nach der Explosion	675,3	0,6696	0,6	451,16

Die Menge der zugesetzten Luft beträgt 461,62 Vol., welche, da 100 Vol. atmosphärischer Luft aus 79,04 Vol. Stickgas und 20,96 Vol. Sauerstoffgas bestehen, 96,76 Vol. Sauerstoff und 364,86 Vol. Stickgas enthalten. Diese ersteren machen mit den direct zugesetzten Volumina Sauerstoff 96,76 + 49,35 = 146,11 Vol. aus. Nach Absorption der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure bleiben 420,94 Vol. zurück, welche nur Stickstoffgas und rückständigen unverbrannten Sauerstoff enthalten können. Durch die Verbrennung dieses letzteren mit überschüssigem Wasserstoff ergiebt sich eine Volumverminderung von 161,14; da bei der Explosion sich $^2/_3$ Th. Wasserstoff und $^1/_3$ Th. Sauerstoff zu Wasser vereinigen, so entspricht der dritte Theil von 161,14 = 53,71 Vol. nicht verbrauchten Sauerstoffs; werden diese vom angewendeten Sauerstoff abgezogen, so erhält man die Menge des Sauerstoffs, welche bei Bildung von 40,01 Vol. Kohlensäure verbraucht ist: = 92,39 Vol. Sauerstoff. Zieht man aber die nicht verbrauchten 53,71 Vol. Sauerstoff ab von dem nach der Absorption der Kohlensäure zurückgebliebenen Gasvolum: 420,94 — 53,71 = 367,23 Vol., so erhält man die Zahl, welche die Summe der ursprünglich im Gase vorhandenen und der in der atmosphärischen Luft zugesetzten Stickstoffmenge ausdrückt. In den zugesetzten 461,62 Vol. Luft sind aber 364,86 Vol. Stickgas und zieht man diese ab von 367,23 Vol., so erhält man 2,37 Vol. Stickgas, welches ursprünglich im Leuchtgase enthalten war.

Es bleibt noch übrig, aus der erhaltenen Kohlensäure die Menge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas zu berechnen. Bei der Verpuffung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff verbraucht ein Volum des ersteren $^1/_2$ Vol. des letzteren und bildet ein Volum Kohlensäure; von 3 Vol. Gas bleiben 2 Vol. übrig. 1 Vol. Sumpfgas nimmt bei der Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff weg und bildet damit neben Wasser nur 1 Vol. Kohlensäuregas; von 3 Vol. Gas bleibt mithin nur 1 Vol. zurück. 1 Vol. Wasserstoff verbraucht unter gleichen Umständen $^1/_2$ Vol. Sauerstoff und verschwindet mit diesem ganz; von $1^1/_2$ Vol. bleibt 0 übrig. Aus dieser verschiedenen Contraction bei der Verbrennung lassen sich die Formeln ableiten, nach denen jedes Gasvolum berechnet werden kann. Ist das Volum des Kohlenoxyds x, das des Sumpfgases y und das des Wasserstoffes z, ferner das Volum des untersuchten brennbaren Gases P, der verbrannte Sauerstoff P_2 und die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure P_1, so lassen sich die Werthe der einzelnen Gase nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$x = P_1 - \left(\frac{2P_2 - P}{3}\right)$$

$$y = \frac{2P_2 - P}{3}$$

$$z = P - P_1$$

Um hiernach für das angegebene Beispiel die Werthe von x, y, z zu bestimmen, muß zunächst der Werth von P festgestellt werden; es waren 86,28 Vol. Gas zur Analyse verwendet, davon sind nach vorhergehender Berechnung 2,37 Vol. nicht brennbares Stickgas, die von 86,28 abzuziehen sind: 83,91 Vol. Gas = P. Alle übrigen zur Berechnung nöthigen Werthe sind bekannt; es ergiebt sich:

$$40{,}01 - \left(\frac{2 \times 92{,}39 - 83{,}91}{3}\right) = 6{,}39 \text{ Vol. Kohlenoxyd.}$$

$$\frac{2 \times 92{,}39 - 83{,}91}{3} = 33{,}62 \text{ Vol. Sumpfgas.}$$

$$83{,}91 - 40{,}01 = 43{,}90 \text{ Vol. Wasserstoffgas.}$$

Hiernach sind in 86,28 Vol. des nach dem Behandeln mit Absorptionsmitteln zurückgebliebenen Leuchtgases:

Stickstoff	2,37 Vol.
Kohlenoxyd	6,39 „
Sumpfgas	33,62 „
Wasserstoff	43,90 „
	86,28 Vol.

Berechnet man diese Gase und die durch Absorptionsmittel bereits bestimmten auf 100 Th. Leuchtgas, so ergiebt sich dessen procentische Zusammensetzung:

Wasserstoff	45,58 Vol.
Sumpfgas	34,90 „
Kohlenoxyd	6,64 „
Elayl und homologe Kohlenwasserstoffe	6,46 „
Schwefelwasserstoff	0,29 „
Stickstoff	2,46 „
Sauerstoff	0,40 „
Kohlensäure	3,27 „
	100,00 Vol.

Ammoniak wird dadurch quantitativ bestimmt, daß man eine zweihalsige Flasche halb mit destillirtem Wasser füllt, in dieses 49 Gewichtsth. (Gran) concentrirte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. gießt, welche Menge 17 Gewichtsth. Ammoniak sättigt. Die Flüssigkeit färbt man durch Lackmuspapier roth, verbindet die eine durch den Stöpsel gehende, bis fast auf den Boden reichende Röhre mit dem zu untersuchenden Gase, eine zweite nur durch den Stöpsel hindurchgehende mit einer Experimentir-Gasuhr. Man läßt nun das Gas so lange durch die Flüssigkeit strömen, bis sie blauviolett wird, und liest an der Gasuhr die Gasmenge ab, welche die Schwefelsäure sättigte und somit 17 Gewichtsth. Ammoniak enthält.

6) Prüfung des Leuchtgases auf den Leuchtwerth. Da die quantitative Analyse des Leuchtgases nach Bunsen's Verfahren für den Gastechniker zu complicirt ist, so hat sich derselbe nach Mitteln umgesehen, um möglichst rasch die Qualität seines Productes zu erkennen und daraus auf den Werth der Rohstoffe und die Leistungsfähigkeit seiner Apparate zu schließen. Solche Mittel sind:

a) Photometrische Messungen, welche bei allen ihren Unsicherheiten und empirischen Resultaten das Haupthülfsmittel bleiben und zur Anstellung von Vergleichen nicht zu gering anzuschlagende Vortheile bieten. Das Nähere darüber später.

b) Die Ermittelung der Menge des ölbildenden Gases mittelst des Absorptionsverfahrens. Davon allein Schlüsse auf die Leuchtkraft zu machen, ist irrthümlich, weil die condensirten höheren Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedener Zusammensetzung sind, wie die Untersuchungen von Frankland ergeben haben.

Um eine solche Untersuchung in der Praxis leicht ausführen zu können, wendete Fyfe das Chlorgas, welches sich mit den schweren Kohlenwasserstoffen bei Abschluß des Lichts zu einer ölartigen Flüssigkeit verbindet, an. Er bediente sich dazu eines Apparats, der aus zwei Cylindern besteht, die jeder genau in 100 Volumtheile kalibrirt sind. In den einen Cylinder bringt er 50 Volumtheile des zu untersuchenden Gases, in den anderen ebenso viel Chlorgas, läßt dann in einer Wasserwanne das Leuchtgas in den mit Chlor gefüllten Cylinder treten und bedeckt diesen rasch mit einer undurchsichtigen Hülle. Nach fünf Minuten ist der Versuch beendigt, man entfernt die Hülle und notirt den Stand des Gases. Vor dem Versuch enthielt der Cylinder 100 Volumtheile, sind nachher nur noch 90 Volumina darin vorhanden, so zeigt dieses, daß das Gas 10 Volumina absorbirbarer Theile enthalten habe, weil 1 Vol. Chlorgas sich mit 1 Vol. Kohlenwasserstoff verbindet. Das Chlorgas wird aber während der Dauer des Versuches selbst vom Wasser absorbirt; die Resultate würden ungenau ausfallen, wenn man dieses nicht berücksichtigen wollte. Um diese Correctur anzubringen, füllt man den Cylinder zuerst mit 50 Vol. Chlorgas und läßt ihn ebenfalls bedeckt fünf Minuten lang über Wasser stehen. Das Gas wird dann einen kleineren Raum einnehmen, die Differenz notirt man ein für alle Mal und zieht sie bei jedem Versuch, der dann auch genau dieselbe Zeit dauern muß, von dem Verluste ab. Wenn z. B. bei Anwendung einer Röhre in 5 Minuten 1 Volumtheil Chlor vom Wasser absorbirt würde und in einem Versuch der Gasrückstand 85 Volumina betragen würde, so ist der Verlust = 14 Vol. Kohlenwasserstoff und 1 Vol. Chlorgas, ersterer vom Chlor verdichtet, das letztere vom Wasser absorbirt.

Statt Chlors oder Broms wendet man auch concentrirte Schwefelsäure (S. 1602) zur Absorption des ölbildenden Gases an.

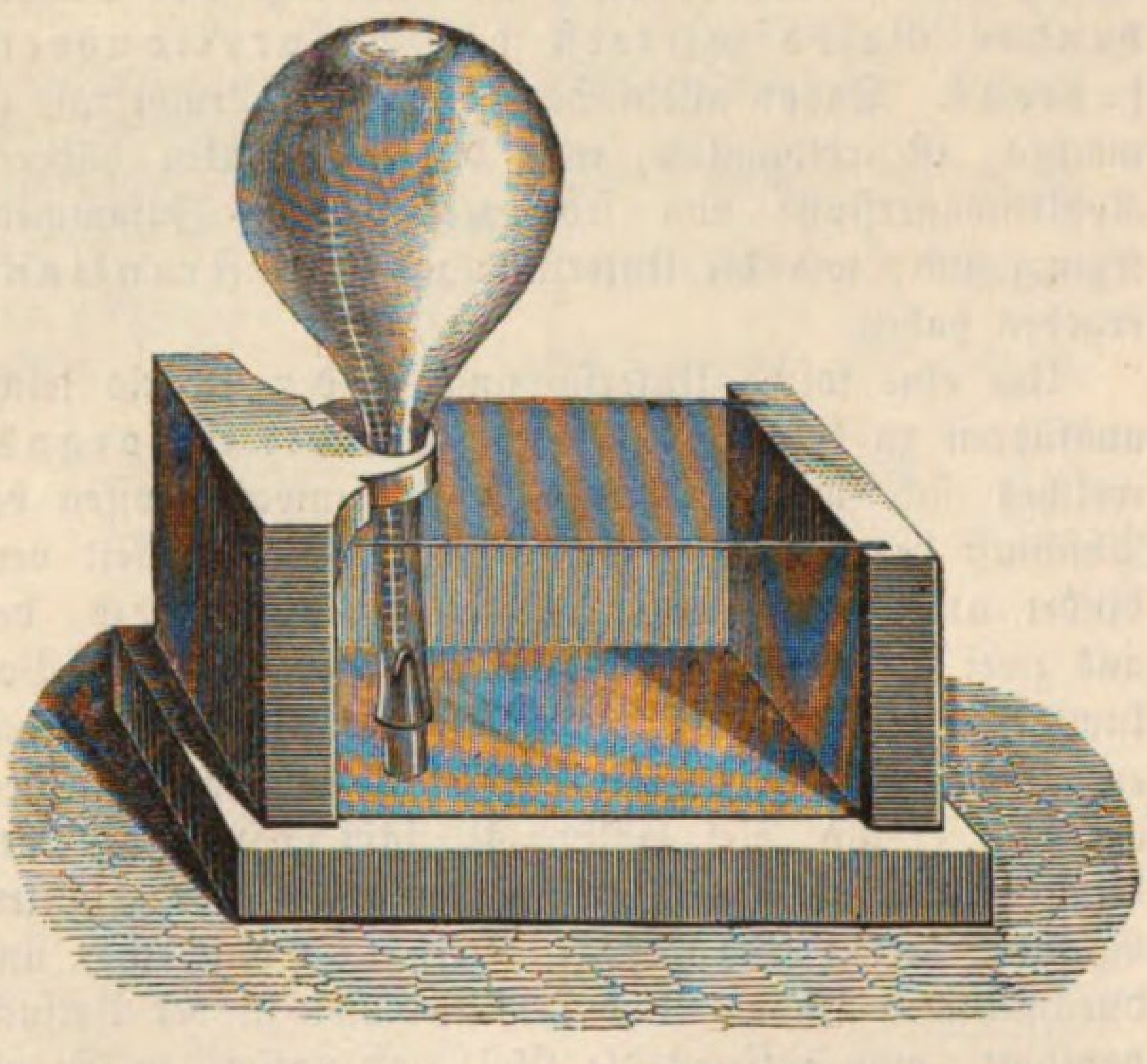
c) Die Ermittelung des specifischen Gewichts*). Inwiefern dasselbe mit der Leuchtkraft im Zusammenhange steht und nur innerhalb gewisser Grenzen zulässige Vergleiche gestattet, ist bereits (S. 1441) erwähnt und haben Frankland's Vergleichungsversuche zwischen specifischem Gewicht und Leuchtkraft nachgewiesen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase

*) Bunsen, Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen in Fresenius' Zeitschrift 1867, Bd. 6, S. 1.

bedient man sich eines leichten dünnwandigen Kölbchens, Fig. 1260, von weißem Glase und etwa 200 bis 300 C.=C. Inhalt, dessen Hals sehr eng ausgezogen ist und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann; der

Fig. 1260.



Hals muß mit einer Theilung versehen sein, welche anzeigt, wie viel Cubikcentimeter das Kölbchen bis zu jedem Theilstrich fassen kann; es läßt sich dieses durch Ausmessen des Kölbchens mit Quecksilber von bestimmter Temperatur leicht bestimmen. Mittelst einer engen, bis auf den Boden des Kölbchens reichenden Trichterröhre füllt man dieses bis an den Rand des Halses mit Quecksilber, bringt es in die Quecksilberwanne, dreht es mit der Mündung nach unten so, daß es vertical steht und sein Hals noch etwas in das Quecksilber reicht; durch ein passendes Stativ wird es in dieser Stellung erhalten. Um das im Kölbchen sich befindende Quecksilber, sowie das später eintretende Gas vollständig trocken messen zu können, hat man vorher in die Wölbung des Kölbchens ein Stückchen Chlorcalcium mit einem Tropfen Wasser unter nachherigem Erwärmen befestigt. Das in einer zugeschmolzenen Sammelröhre befindliche Gas bringt man in das Kölbchen, indem man zuerst unter Quecksilber die nach unten gerichtete Spitze des Röhrchens abbricht, sie unter die Mündung des Kölbchens und allmälig die Röhre in verticale Lage bringt; das Gas verdrängt das Quecksilber im Kölbchen und muß darin so lange aufsteigen, bis das Quecksilberniveau im Halse des Kölbchens und noch einige Theilstriche höher steht als das Quecksilber der Wanne. Erst wenn das Gas einige Zeit in dem Kölbchen gestanden hat, durch inwendig befestigtes Chlorcalcium getrocknet ist und die umgebende Temperatur angenommen hat, beobachtet man den Barometerstand und Thermometerstand, sowie die Differenz der Quecksilberstände im Halse des Kölbchens und der Wanne; dann setzt man den Stöpsel unter Quecksilber auf, aber mit der Vorsicht, das Kölbchen nicht unnöthig mit der Hand wegen des Erwärmens zu berühren. Der von außen etwa anhängenden Quecksilberkügelchen sorgfältig befreite Kolben wird genau gewogen, darauf der Stöpsel entfernt und mit einem Glasrohr versehen, das mit Chlorcalcium gefüllt ist, durch welches innerhalb einiger Zeit das eingeschlossene Gas ausströmt und durch mittelst Chlorcalciums getrocknete atmosphärische Luft ersetzt wird; schneller erreicht man dieses durch Auspumpen des Kölbchens unter dem Recipienten der Luftpumpe. Hierauf setzt man den Glasstöpsel auf das Kölbchen, beobachtet von Neuem Barometer- und Thermometerstand und wägt es abermals. Die Gewichtsdifferenz, welche davon herrührt, daß derselbe Raum im Kölbchen einmal mit Gas, das andere Mal mit atmosphärischer Luft gefüllt war, drückt das **specifische Gewicht des untersuchten Gases** aus.

Bunsen hat neuerdings ein bequemeres und einfacheres Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen mitgetheilt (**Fresenius'** Zeitschr. 1867, Bd. 6, S. 1).

Zur Berechnung des specifischen Gewichts der Gase, für welche die Luft als Einheit gilt, ist es nöthig, zu wissen, daß 1 Cubikcentimeter atmosphärischer Luft 0,001293 Gramme wiegt.

Um das **specifische Gewicht des Leuchtgases** zu bestimmen, verfährt man ganz wie oben angegeben und berechnet es nach den gemachten Beobachtungen auf folgende Weise:

Der mit trockner Luft bei 20° C. u. 748 Millim. Barometerstand gefüllte Ballon wog . 17,48 Grm.
Seine Capacität bis zum inneren Quecksilberniveau ist . . . . 60,50 C.=C.
Der Ballon wiegt mit Leuchtgas gefüllt bei 16° C. und 740 Millim. Barometerstand 17434 Grm.
Das Quecksilber im Innern des Ballons stand dabei höher als das Quecksilberniveau in der Wanne . . . . 24 Millim.

60,50 C.=C. Luft bei 20° C. und 748 Millim. Barometerstand sind = 55,4 C.=C. bei 0° und 760 Millim. Barometerstand, nach vorher angegebener Berechnung; diese wiegen 55,4 × 0,001293 (das Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft) = 0,0716 Grm. Der Ballon luftleer gedacht wiegt also 17,48 — 0,0716 = 17,409 Grm.

Der mit Leuchtgas gefüllte Ballon wiegt 17,434 Grm., also das darin enthaltene Leuchtgas somit 17,434 — 17,409 = 0,025 Grm. Diese 0,025 Grm. Leuchtgas erfüllten den Raum von 60,5 C.=C. bei 16° C. und unter einem Druck von 740 Millim. ÷ der Differenz der Quecksilberstände in und außerhalb des Ballons = 24 Millim. = 716 Millim. Quecksilberhöhe; sie würden bei 0° C. und unter einem Drucke von 760 Millim. Quecksilberhöhe = 53,7 C.=C. erfüllen, und wenn diese 0,025 Grm. wiegen, so wiegt 1 C.=C. Leuchtgas bei 0° und 760 Millim. Barometerstand = 0,0004655 Grm. Dieses Gewicht, verglichen mit dem von 1 C.=C. atmosphärischer Luft unter denselben Umständen giebt:

$$\frac{0,000465}{0,001293} = 0,360$$

oder das specifische Gewicht des Leuchtgases.

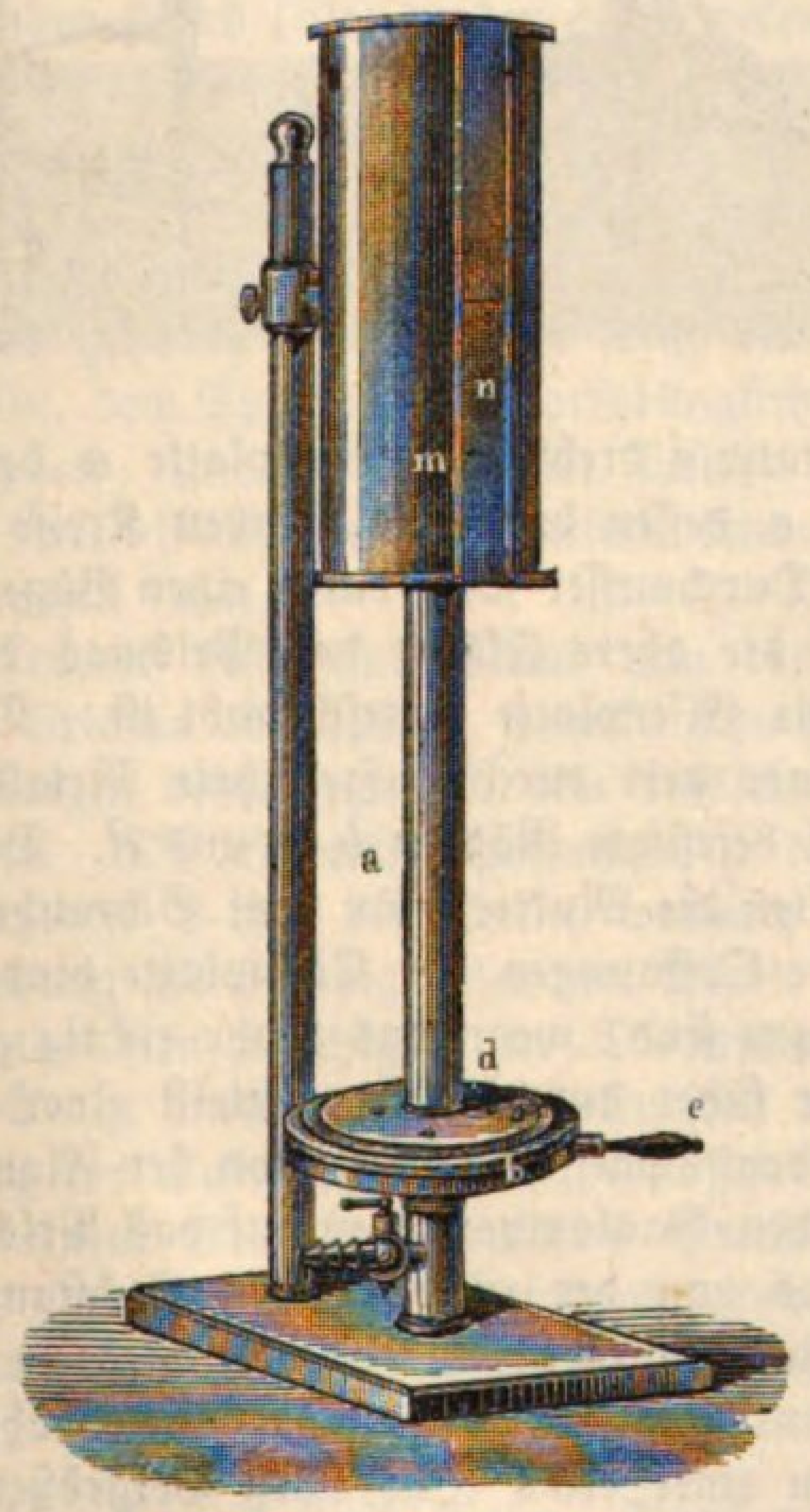
Lipowitz (Dingler's Journ. 156, 188) wägt das Gas in einem kleinen cylindrischen Blechgefäß von bekannter Capacität direct.

Da die obige Art der Bestimmung des specifischen Gewichts umständlich ist und viel Uebung erfordert, so sind für den praktischen Gebrauch bequemere Methoden erfunden, welche allerdings auch nicht so genaue Resultate geben.

Ein passender Apparat ist von Schilling (Dingler's Journ. 155, 194) construirt, dessen Anwendung darauf beruht, daß beim Ausströmen zweier Gase aus engen Oeffnungen in dünner Platte die specifischen Gewichte derselben sich nahezu verhalten, wie die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten. Heeren (Hannov. Mittheil. 1859, S. 360) erhielt mittelst dieses Apparats zufriedenstellende Resultate. Bosscha und Ledoir (Wagner's Jahresber. 1861, S. 698) haben eine Vorrichtung construirt, das specifische Gewicht des Leuchtgases in seinen Veränderungen stetig beobachten zu können.

d) Erdmann's Gasprüfer*). Derselbe, im Wesentlichen von der Einrichtung der Bunsen'schen Lampe, basirt darauf, daß die Leuchtkraft dem Quantum atmosphärischer Luft proportional sei, welche dem Gase beizumischen ist, um dessen Leuchtkraft zu vernichten. Die Einrichtung ist nachstehende (Fig. 1261 bis 1263): *a* 195 Millim. langes und 18 Millim. wei-

Fig. 1261.



tes Rohr, unterhalb der Stelle, wo die Luft sich mit dem Gase mischen soll, zu einem 96 Millim. weiten und 11 Millim. hohen Hohlcylinder *b* sich erweiternd. *c* 1 Millim. weiter Schlitz, in der Wand des Hohlcylinders nahe um den halben Umfang laufend, zum Eintreten der Luft. *d* auf *b* aufgeschliffener Ring, welcher, wie ersterer von einem nahe 3/4 Millim. weiten, ebenfalls um den halben Kreisumfang laufenden überall gleich weiten Spalt durchbrochen ist, so daß man mittelst des Handgriffes *e* den Ring *d* drehen und dadurch den Schlitz im Cylinder für den Luftzutritt beliebig weit öffnen kann. Die obere Fläche von *b* enthält eine um den halben Umfang ge-

Fig. 1262.

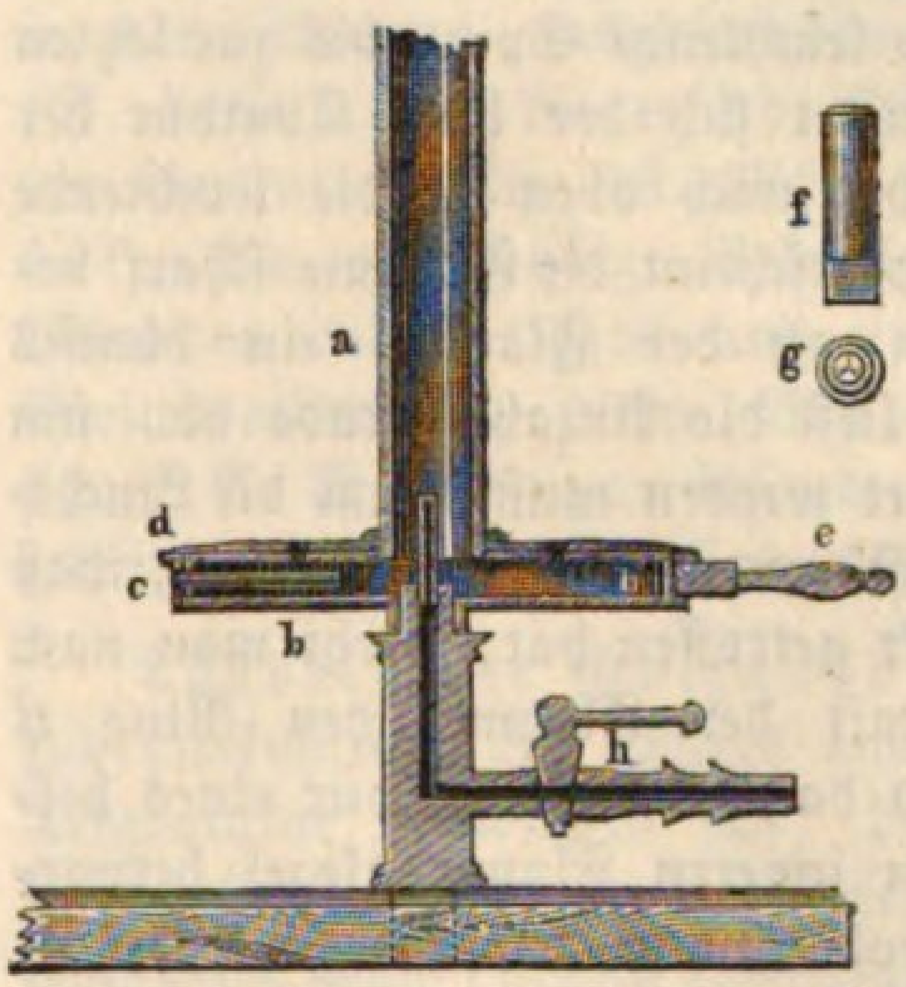


Fig. 1263.



hende Kreistheilung, während der Ring *d* mit einer Marke versehen ist, welche auf 0 eingestellt wird (Fig. 1261). Dreht man *d*, so daß die Marke sich an der Theilung hinbewegt, so öffnet sich der Schlitz und man kann an der Scala die Grade ablesen, um welche die Oeffnung erfolgt ist. Der Größe der letzteren entspricht die Menge der zur Flamme gelangenden Luft. Ueber dem Brennerrohr befindet sich ein 80 Millim. weiter und 20 Centimeter hoher Cylinder *m* von geschwärztem Messingblech mittelst einer Stellschraube befestigt, in dessen vordere Seite eine 30 Millim. breite Glasplatte *n* zur Beobachtung der Flamme eingesetzt ist. In 10 Centimeter Höhe ist vorn in der Glasplatte eine Linie und derselben genau gegenüber in der inneren Wand des Cylinders eine zweite Linie eingerissen, um die Höhe der Flamme genau reguliren zu können. *f* Gasausströmungsrohr von der Seite und *g* von oben. Der Messingcylinder dient nur dazu, die Flamme ruhig brennen zu machen, und um sie ruhig zu erhalten und das sichere Einstellen zu erleichtern, befindet sich unterhalb dieses Cylinders ein Trichter *k* von nicht zu eng gewebter Drahtgaze so angebracht, daß die Luft nur durch die Maschen desselben zur Flamme gelangen kann. Der Trichter ist mittelst eines Ringes unten auf dem Brennrohr verschiebbar, so daß man ihn, um zur Flamme zu gelangen, etwa einen Zoll weit niederschieben kann; mit seinem oberen Rande greift derselbe etwas über den unteren Rand des Blechcylinders.

Der Apparat wird in nachstehender Weise gebraucht: Man stellt die Marke des Ringes *d* auf 0° der Scala ein, verbindet den Apparat an einem möglichst dunklen Orte durch einen Gummischlauch mit der Gasröhre, läßt das Gas in den Apparat einströmen, zündet dasselbe an und regulirt die Flamme mittelst des Hahnes *h* so, daß ihre Spitze genau die in 10 Centimeter Höhe ange-

---

*) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 80, 241; 83, 336; Dingler's Journ. 157, 184; 158, 263.

brachte Linie trifft. Hierbei stellt man, um die Fehler der Parallaxe zu vermeiden, das Auge so, daß die Linie im Glase genau die gegenüber auf der Innenseite des Cylinders angebrachte deckt. Bei ruhiger Luft und Abhalten des Athems von der Flamme, was durch den Gazetrichter erleichtert wird, geschieht das Einstellen ohne Schwierigkeit. Ist dasselbe erfolgt, so dreht man mittelst des Handgriffes *e* den Ring *d* sehr langsam von rechts nach links, wobei die Flamme anfangs durch die zutretende Luft hoch empor gedrängt wird, dann aber bei fortschreitendem langsamen Drehen immer mehr an Leuchtkraft verliert. Ist auch die über dem inneren blauen Kegel entstandene leuchtende Spitze bis zur letzten Spur verschwunden, rundet sich der helle Contour der inneren Flamme, welcher nach oben in die leuchtende Spitze überging, ab und erscheint die Flamme scharf begrenzt, so zündet man an der Flamme ein dünnes Wachsstöckchen an und liest die Anzahl Grade ab, um welche der Spalt geöffnet werden mußte, um die Leuchtkraft der Flamme zu zerstören. Um sicher zu sein, daß man den richtigen Punkt getroffen hat, dreht man nach verschwundener Leuchtkraft der Flamme den Ring *d* sehr langsam zurück, wo dann die erste Spur eines hellen Scheines über dem inneren Flammenkegel hervortreten muß. Die Beobachtungen müssen wiederholt werden, bis sie auf mindestens 1° genau übereinstimmen.

Die Grade der Scala des Gasprüfers drücken keine absoluten Werthe aus, sondern sie geben nur Verhältnißzahlen. Je weiter der Spalt geöffnet werden muß, um die Leuchtkraft zu zerstören, um so mehr Licht vermag ein Gas zu entwickeln.

Von Erdmann untersuchtes Leuchtgas der Stadt Leipzig forderte 35 bis 38° Spaltenöffnung des Apparats, wonach das Gas als solches von 35 oder 38° oder als 35- bis 38-grädig bezeichnet wird.

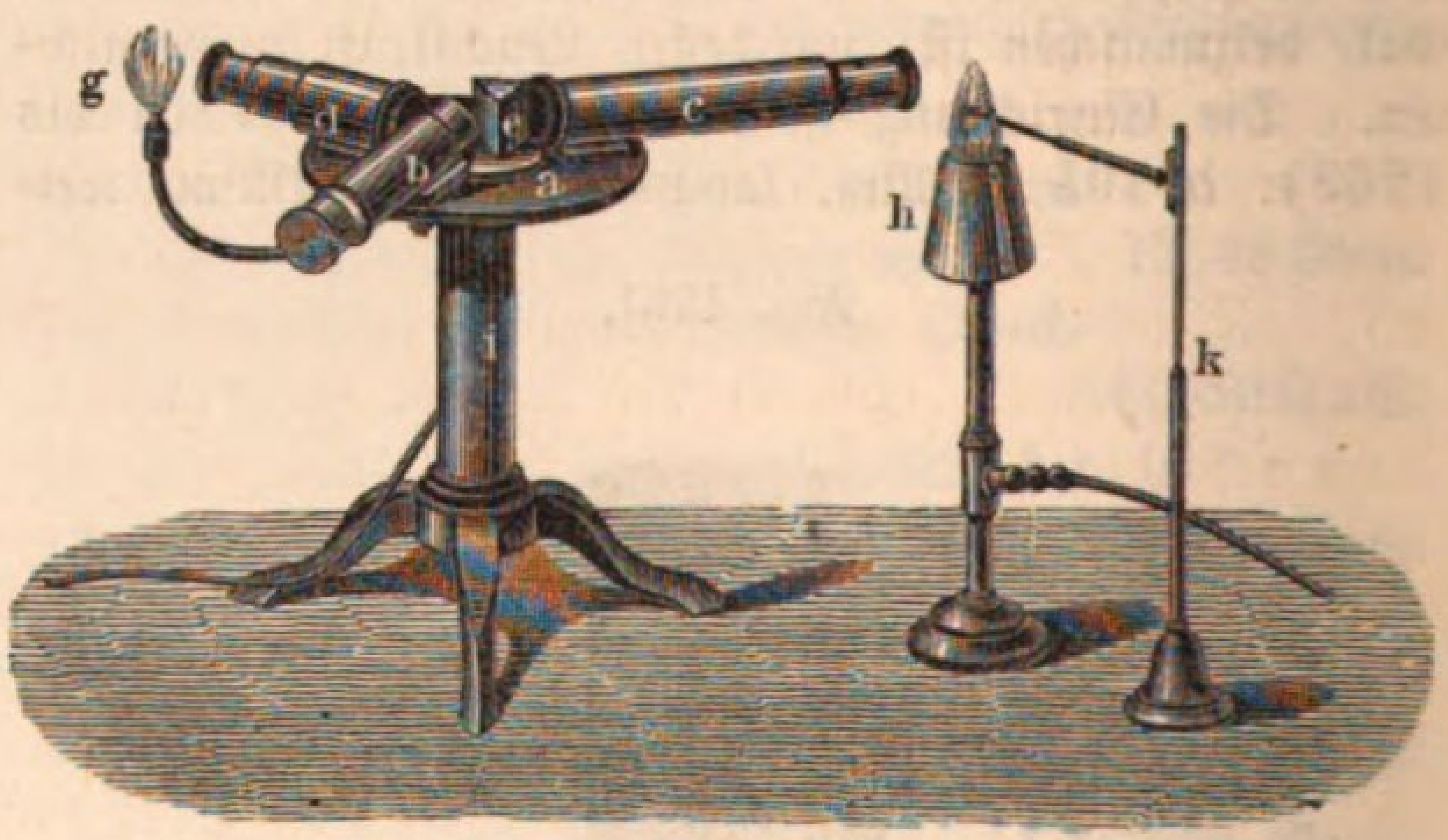
Nach Schilling (l. c. S. 64) stimmen die Resultate des Gasprüfers nur ganz entfernt mit den durch photometrische Messungen erhaltenen Resultaten überein; während bei einer Reihe von Versuchen die photometrische Leuchtkraft zwischen 1 und 3½ schwankte, bewegte sich die Gradzahl am Erdmann'schen Prüfer nur zwischen 1 bis 1½ und die direct gemessene zugeführte Luftmenge zwischen 1 und 1⅓. Schilling empfiehlt ohne quantitative Gasanalyse, und zwar solche Analyse, welche nicht nur den Kohlenstoffgehalt der höheren Kohlenwasserstoffe summarisch, sondern den Procentgehalt aller dazu gehörigen Bestandtheile gesondert angiebt (ein noch frommer Wunsch), bei der Anwendung des Erdmann'schen Gasprüfers die allergrößte Vorsicht an.

e) Spectralanalyse. Dieselbe ist bislang nur wenig zur Untersuchung des Leuchtgases angewendet, dafür aber mehrfach empfohlen. Vogel fand mittelst derselben Spuren von Natron im Gas (Wagner's Jahresber. 1863, S. 722).

Die Einrichtung und Anwendung des Spectralapparats beruht auf Nachstehendem. Läßt man das Sonnenlicht in einem verfinsterten Zimmer durch eine Oeffnung im Laden auf ein davor angebrachtes Glasprisma fallen, so erhält man z. B. auf einem gegenüberstehenden Schirme ein Farbenbild (Spectrum), in welchem sieben Farbentöne unterschieden werden, nämlich Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett. Die Stetigkeit dieser Farbenfolge ist durch eine große Menge dunkler Linien (Frauenhofer'sche Linien) unterbrochen, welche unregelmäßig durch das ganze Farbenbild zerstreut sind. Während nun das von einer künstlichen reinen Lichtquelle, in welcher kein flüchtiger Bestandtheil vorhanden ist, gelieferte Licht ein continuirliches Spectrum ohne solche Linie zeigt, so treten helle und charakteristisch gefärbte Linien hervor, wenn in der künstlichen Lichtquelle sich flüchtige Substanzen befinden. Natrium zeigt z. B. schon bei $^1/_{3000000}$ Milligr. eine helle Linie in Gelb, Kalium eine helle Linie am äußersten Ende des Roth und eine zweite am entgegengesetzten Ende des Spectrums in Violett u. dgl. m. Man benutzt nun diese charakteristischen verschiedenen Linien zur Erkennung der Substanzen, welche sie hervorgebracht haben, und damit beschäftigt sich die Spectralanalyse.

Ein einfacher Spectralapparat*), in $^1/_{10}$ Größe, hat nachstehende Einrichtung (Fig. 1264). Auf einer

Fig. 1264.



auf dem Stativ *i* drehbaren Eisenplatte *a* befindet sich ein Prisma *e*, dessen brechende Flächen Kreise von etwa 25 Millim. Durchmesser sind, durch einen Bügel befestigt, welcher auf die obere Fläche des Prismas drückt und unten an die Eisenplatte angeschraubt ist. Die Platte *a* trägt ferner drei durch aufgelöthete Metallklötze ein für alle Mal befestigte Röhren *b*, *c* und *d*. Die Metallklötze enthalten die Muttern für zwei Schrauben, welche durch weitere Oeffnungen der Eisenplatte hindurchgehen und festgezogen sind, wenn das Rohr richtig gestellt ist. Das Rohr *c* führt durch einen mittelst einer Schraube zu regulirenden Spalt das Licht von der Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe *h* her auf das Prisma *e*, in welcher etwas von der zu prüfenden Substanz an dem Oehr eines möglichst dünnen Platindrahtes, in den Halter *k* gespannt, verflüchtigt wird. *b* das Beobachtungsfernrohr von einer etwa sechsfachen Vergrößerung und einem Objectiv von 20 Millim. Durchmesser, durch welches das erzeugte Spectrum beobachtet wird. *d* die Scalenröhre, in welcher an dem dem Prisma zugekehrten

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem., 1. Jahrg., Heft 1 u. 2; Poggendorff's Annal. Bd. 113. (Zu beziehen vom Universitäts-Mechanicus Desaga in Heidelberg.)

Ende sich eine convexe Linse, an dem anderen Ende eine schmale und feine, auf einer Glasplatte befindliche Scala eingesetzt ist, die beim Beleuchten durch die ebenfalls auf *a* befestigte Lampe *g* durch Reflexion an der vorderen Prismafläche sich dem durch das Fernrohr *b* blickenden Beobachter zeigt und, da sie gleichzeitig mit dem Spectrum erscheint, die Nachweisung erleichtert, wohin die Linien in verschiedenen Spectren fallen. Die Achsen von *b* und *d* sind auf die Mitte der einen Prismenfläche gerichtet und gegen diese gleich geneigt; die Achse von *c* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. Man stellt das Prisma ungefähr so, daß die Ablenkung der Strahlen der Natriumflamme ein Minimum ist, während das Beobachtungsfernrohr eine solche Richtung erhält, bei der die rothe und die violette Kaliumlinie etwa gleich weit von der Mitte des Gesichtsfeldes abstehen. Hat man dem Apparat eine feste Einstellung gegeben, so stellt man sich behuf Erkennung der Substanzen eine gezeichnete Scala auf nachstehende Weise her. Man bringt eine Probe von der zu untersuchenden Substanz, z. B. Chlorbarium, auf einem Platindraht in etwa 10 Centimeter Entfernung von dem Spalt in die farblose Flamme einer Bunsen'schen Lampe, welche so gestellt ist, daß der obere Rand des Schornsteines etwa 20 Millim. tiefer liegt, als das untere Ende des Spaltes, dreht die Eisenplatte *a* um ihre verticale Achse, bis die Lichtstärke des Spectrums ihren größten Werth hat, liest an der Scala im Rohre *d* die Zahl, z. B. 80°, ab, auf welche die hervorragendste Spectrallinie fällt, und trägt dieselbe mit der ihr eigenen Farbe auf den entsprechenden Grad (80) in der gezeichneten Scala ein. Zeigt sich dann das Spectrum eines unbekannten Körpers mit derselben Farbe auf Grad 80, so deutet dies auf Baryterde. Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich an der Stellung des Prismas und der Scala nichts ändert. Sollte dies zufällig geschehen, so muß ein Mittel vorhanden sein, dem Apparat seine ursprüngliche Einstellung wiederzugeben, und dieses Mittel besteht darin, daß man den linken Rand der Natriumlinie immer dem Grade 50 entsprechen läßt.

Um fremdes Licht und Staub von den Fernröhren und dem Prisma abzuhalten, bedeckt man dieselben mit einer schwarzen Lederkappe mit drei Ausschnitten für die drei Rohre. Die Beleuchtungsflamme *g* dreht sich mit der Eisenplatte *a* und der Scala, wodurch dieselbe bei jeder Drehung gleichmäßig beleuchtet bleibt.

Hat man kein Leuchtgas zur Disposition, so kann man die Scala durch eine Kerze beleuchten und zur Verflüchtigung der Substanz eine Wasserstoffgasflamme oder eine mit einem Gebläse verbundene Spirituslampe anwenden. Je dünner der Platindraht und je intensiver die Flamme, um so charakteristischer treten die Spectrallinien auf.

B. Leuchtgas aus Holz, Torf und Braunkohle.

1. **Holzgas***). Geschichtliches. Nachdem bereits 1799 Le Bon ohne Erfolg versucht, in seiner Thermolampe Holzgas zur Beleuchtung anzuwenden, jedoch ein kaum leuchtendes Material erhielt, welches hauptsächlich aus Sumpfgas, Kohlensäure und Kohlenoxydgas bestand, nahm Pettenkofer in München im Winter 1848/9 die Versuche zur Darstellung dieses Gases wieder auf und erkannte alsbald die Bedingungen, dasselbe hellleuchtend zu machen. Diese sind: die richtige Temperatur, bis zu welcher die Holzdämpfe erhitzt werden müssen, um nach der Condensation eine hinreichende Menge von schweren Kohlenwasserstoffen im Gase zurückzuhalten, dann die Entfernung der in reichlicher Menge vorhandenen Kohlensäure, welche den in der Flamme ausgeschiedenen Kohlenstoff verzehrt (S. 1460), und die erforderliche Weite und Oeffnung der Brenner. Am 18. März 1851 begann Pettenkofer die regelmäßige Beleuchtung des Bahnhofes in München mit Holzgas und um die Ausbildung und Weiterverbreitung dieser Beleuchtungsmethode erwarb sich L. A. Riedinger besonderes Verdienst. Zur Zeit existiren etwa noch 20 Holzgasfabriken.

Theorie der Holzgasdarstellung. Bei der zur Verkohlung des Holzes angewendeten gewöhnlichen Temperatur entwickeln sich, bei 150° C. beginnend, unter Entstehung einer großen Menge Theer wenig leuchtende Gase (neben Sumpfgas viel Kohlensäure und Kohlenoxyd mit wenig schweren Kohlenwasserstoffgasen). Bringt man aber die Dämpfe des Theers gleichzeitig mit einer glühenden Oberfläche in Berührung, so bilden sich unter dessen Zersetzung schwere Kohlenwasserstoffgase, welche das Holzgas leuchtend machen. Wird demnach Holz einer höheren Destillationstemperatur ausgesetzt, als zu seiner Zersetzung erforderlich ist, so erhält man eine größere Menge Gas in kürzerer Zeit, als bei der sonst zur Verkohlung üblichen Temperatur.

Rohmaterial. Erfahrungsmäßig eignen sich alle Hölzer zur Gasfabrikation, indem das daraus dargestellte Gas weder der Menge, noch der Qualität nach wesentlich sich unterscheidet. Hauptsächliches Erforderniß ist, um die Kohlensäure- und Kohlenoxydgasmenge zu vermindern, das Holz gut zu trocknen und (mit nicht über 8 bis 10 Proc. Feuchtigkeit) möglichst rasch zu verbrauchen. Das Darren geschieht während etwa 24 Stunden in Kammern durch die abgehende Hitze des Destillirofens. Die Scheite werden nicht zersägt, sondern zu Splittern mit 4 bis 6 Cubikzoll Querschnitt gespalten. Reißig (Journ. f. Gasbeleuchtung 1865, S. 289. 315. 365. 389) hat verschiedene Vorschläge gemacht, die Entstehung von Kohlensäure zu vermindern und sie zu entfernen.

Destilliröfen. Anfangs erhitzte man etwa 100 Pfd. Holz in einer gewöhnlichen Gasretorte und leitete die entstandenen Gase und Dämpfe durch ein an 60 Fuß langes System von schwach glühenden Röhren (Generator), welche theils über, theils unter der Retorte lagen, in welchen die Theerdämpfe zerlegt wurden.

*) Wagner's Jahresber. 1855, S. 431; 1856, S. 413; Dingler's Journ. 135, 47. 53; 141, 137; 145, 21; Mitth. d. hann. Gew.-Vereins 1855, S. 267; Reißig, Handbuch der Holz- und Torfgasfabrikation, München 1863; Reißig, Untersuchung über die chem. Zusammensetzung des Holzgases in Fresenius' Zeitschr. 3, 9. 169.

Man erhielt statt früher $3\frac{1}{2}$, jetzt 6 und mehr Cubikfuß Gas aus 1 Pfd. Holz.

Die angegebene complicirte Vorrichtung hat sich überflüssig erwiesen und man kommt mit gewöhnlichen oder größeren Retorten aus, wenn man dieselben nur bis zu $\frac{1}{3}$ füllt, wo dann eine noch hinreichende Fläche zur Zerlegung der Theerdämpfe bleibt; man findet jedoch wohl noch eine unter der Retorte angebrachte, im Feuer liegende rothglühende eiserne Röhre, durch welche Gase und Dämpfe vor dem Eintritt in den Kalkreiniger hindurchgehen (Oldenburg). Zur Ersparung von Brennmaterial hat man mehrere Retorten (selten mehr als drei) ins Feuer gelegt. Wegen ihrer größeren Wärmeleitungsfähigkeit zieht man eiserne Retorten den thönernen vor, die Destillation verläuft in ersteren rascher, man erhält mehr Gas und weniger Holzessig und braucht weniger Brennmaterial zum Heizen. Solche eiserne Retorten dauern bis 40 Wochen, wenn man sie rechtzeitig umlegt, so daß die rechte Seite auf die linke kommt. Kleinere ⌂-förmige Retorten mit abgestumpften Kanten für 1 Ctnr. Charge haben 12 bis 14 Zoll engl. Höhe, 22 bis 24 Zoll Weite, 102 bis 108 Zoll Länge und 1 bis $1\frac{1}{4}$ Zoll Wandstärke; größere für $1\frac{1}{2}$ Ctnr. 17 bis 18 Zoll Höhe, 26 bis 27 Zoll Weite, 102 bis 108 Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Wandstärke. Da aus Holz das Doppelte an flüchtigen Stoffen rasch ausgetrieben werden muß, bedarf es in Vergleich zu Steinkohlen gegen den Heizraum eines größeren Rostes, dem man bei eisernen Retorten für Holz- und Torffeuer 3 bis 5 Quadratfuß Fläche giebt.

Holzgasdarstellung. Behuf des Chargirens legt man das Holz in zwei Längen vor einander 4 bis 5 Zoll hoch in die Ladenmulde, schiebt diese einige Fuß in die Retorte hinein, drückt mit einer Krücke gegen die vordere Holzschicht und zieht die Mulde zurück. Letztere dient als Wagschale einer Decimalwage. Die kirschrothglühende Retorte (700 bis 840° C.) wird wie bei der Steinkohlengasfabrikation geschlossen. Die Destillation ist nach $1\frac{1}{4}$ bis 2, meist $1\frac{1}{2}$ Stunden beendigt und verläuft namentlich im Anfang rasch. Nach der Beendigung zieht man die Kohlen in einen Blechkasten, der mit Deckel unter Wasserverschluß versehen wird, oder man verschmiert den Deckel mit Lehm; seltener dämpft man die Kohlen mit Sand.

Vorlagen. Gase und Dämpfe ziehen durch hinreichend weite Röhren von mindestens 5 bis 6 Zoll Durchmesser nach den Vorlagen, welche wegen rascheren Zutritts einer größeren Gasmenge weit geräumiger sein und stärker gekühlt werden müssen, als bei Steinkohlengas. Gewöhnlich liegt eine ⌂-förmige Vorlage mit mehreren Gaszutrittsröhren im Deckel und einem Gasaustrittsrohr in einem ähnlich geformten Gehäuse bei etwa 4 Zoll Zwischenraum ganz in Wasser, welches, obgleich fortwährend fließend erhalten, mit Temperaturen von 40 bis 80° abfließt, weshalb zur weiteren Condensation das Gas noch Condensatoren, Wascher und Scrubber (S. 1496 u. f.) passiren muß, bevor es in den Kalktrockenreiniger aus Gußeisen oder Holz (Schmiedeeisen wird zu stark angegriffen) gelangt. Da dasselbe bis 25 Proc. Kohlensäure enthält, so bedarf es einer sehr sorgfältigen Reinigung davon, was wegen erforderlicher größerer Kalkmengen das Holzgas wesentlich vertheuert. Man rechnet bei 2 bis 3 Zoll hohen Kalklagen auf 1000 Cubikfuß Gas durchschnittlich 60 bis 70 Pfd. Kalk, welcher nur etwa zu $\frac{3}{4}$ ausgenutzt wird, indem der kohlensaure Kalkgehalt desselben nach der Benutzung zwischen 50 und 75 Proc. variirt. Derselbe hält auch Essigsäure und Kreosot, welche den Condensationsapparaten entgangen sind, zurück, letzteres aber nur unvollständig, weil seine Verbindung mit Kalk durch Kohlensäure zersetzt wird. Im gereinigten Gase bleiben noch 1 bis 2 Proc. Kohlensäure. Wegen Abwesenheit von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Holzgas ist das Laming'sche Mittel (S. 1521) nicht mit Vortheil anwendbar.

Man bringt aus 1 Ctnr. Holz neben 600 bis 700 Cubikfuß Gas an 15 bis 20 Proc. Holzkohlen, bis 2 Proc. Theer und 0,5 bis 0,8 Proc. Holzessig und Nebenproducte aus, welche eine wichtige Grundlage des Ertrages bilden. Der Holzessig fließt durch ein Heberohr oben aus der Vorlage ab, während der Theer durch einen Hahn am Boden von Zeit zu Zeit abgelassen werden muß.

Im Theer finden sich neutrale Kohlenwasserstoffe, indifferente Körper (Eupion, Kapnomor ꝛc.) und Säuren (Carbol-, Cresyl- und Oxyphensäure), im Theerwasser neben letzterer und geringen Mengen Ammoniak hauptsächlich Essigsäure und indifferente Stoffe (Holzgeist, Aceton, Lignon).

Ausweis. Nach Pettenkofer gab 1 Ctnr. Holz von Weiden 660, Tannen 632, Linden 630, Birken 620, Eichen 600, Buchen 590, Fichten 573 und Lärchen 550 engl. Cubikfuß Gas.

Der Einfluß der Feuchtigkeit des Holzes ergiebt sich aus nachstehender Zusammensetzung:

	Bei 100° getrocknetes Holz.	Holz mit 8 Proc. Feuchtigkeit.
Gasmenge, gereinigt	580	552 Cbfß.
Kohlensäuregehalt des ungereinigten Gases	92	122 „
Dauer der Destillation	60	75 Min.
Nahezu Beendigung der Destillation	35	50 „

Nach Muspratt erfolgten:

Angewendetes Holz. Ctnr.	Gereinigtes Gas. Cbfß.	Dauer der Destillation. Minuten.	Leuchtkraft eines Flachbrenners (Consum $4\frac{1}{6}$ engl. Cubikfuß per Stunde) in Wachskerzen 5 auf 1 Pfd.
1	759	65	$\frac{1}{5}$ mehr als Steinkohlengas.
1	710	75	14
1	709	58	20

Nach Reißig gaben

100 Pfd.	Aspenholz	592	Cubikfuß Gas	u.	19,9	Pfd. Kohle
100 „	Lindenholz	620 b. 640	„ „	„	18 b. 22	„ „
100 „	Lärchenholz	550	„ „	„	25	„ „
100 „	Weidenholz	660	„ „	„	18	„ „

Geith erhielt aus 1 Ctnr. Holz:

	Thonretorte.	Eisenretorte.
Gas	491 Cbfß.	651 Cbfß.
Essig	$33\frac{4}{17}$ Pfd.	$27\frac{5}{23}$ Pfd.
Theer	$2\frac{14}{47}$ „	2 „
Holzkohle	$17\frac{1}{17}$ „	$16\frac{12}{23}$ „
Steinkohlen zur Unterfeuerung	840 „	1016 „
per 1000 Cubikfuß Gas	$100\frac{5}{8}$ „	$66\frac{2}{3}$ „

Zusammensetzung des Holzgases*). Diese ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Schwere Kohlenwasserstoffe	—	—	6,91	7,70	7,24	7,86	9,00	7,34	10,6 b. 6,5
Methylwasserstoff	—	—	11,06	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	—	—	15,07	18,43	31,84	48,76	29,76	29,60	48,7 b. 18,4
Kohlensäure	54,5	18 b. 25	25,72	2,21	—	—	—	—	—
Kohlenoxyd	33,8	40 b. 50	40,59	61,79	25,62	22,30	40,28	39,04	61,8 b. 22,3
Leichte Kohlenwasserstoffe	6,6	8 b. 12	—	9,45	35,30	21,17	20,96	24,02	35,3 b. 9,4
Stickstoff	—	—	—	0,42	—	—	—	—	—

a ungereinigtes Gas, b gereinigtes Gas daraus, c ungereinigtes Gas einer Münchener Fabrik aus möglichst harzfreiem Fichtenholze nach Pettenkofer, d gereinigtes Gas aus der Bayreuther Fabrik, e Gas aus Aspenholz nach Reißig, f aus Lindenholz, g aus Lärchenholz und h aus Weidenholz, i Resultate von 14 Analysen nach Knapp.

Neben schweren Kohlenwasserstoffen (Acetylen, Elayl, Propylen, Benzol, Toluol, Cumol, Xymol, Naphtalin) enthält das Holzgas auch kleine Mengen sauerstoffhaltiger Körper (Kohlensäure, Essigsäure, Kreosot, Aceton, Aldehyd, Methylalkohol).

Vergleichung des Holzgases mit Steinkohlengas, und zwar:

a) Hinsichtlich der Production. Eine Retorte liefert in 24 Stunden 10000 Cubikfuß Holzgas und 4000 Cubikfuß Steinkohlengas, so daß es zur Erzeugung einer gewissen Gasmenge im ersteren Falle einer geringeren Anzahl von Retorten, also eines geringeren Raumes und Anlagecapitals bedarf. Der Abgang an Retorten ist bei Steinkohlen wegen deren Schwefelgehaltes größer. Die Gasanstalt des Münchener Bahnhofes hatte anfangs zu 280 Flammen nur zwei Retorten, von welchen gewöhnlich nur eine gebraucht wurde, die man mit 90 Pfd. Holz lud.

b) Hinsichtlich der Leuchtkraft. Nach den Untersuchungen von Liebig und Steinheil ist die Leuchtkraft des Holzgases größer als die des Steinkohlengases; es war für $4\frac{1}{2}$ engl. Cubikfuß Consum per Stunde

Steinkohlengas... = 10,84 Münchener Normalwachskerzen
Holzgas......... = 12,92 „ „

welche letztere mit einer Flamme von 27,4 Pariser Linien Höhe brennen und in 1 Stunde 10,081 Grm. consumiren.

c) Hinsichtlich der Reinheit. Holzgas ist frei von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak und übt deshalb auf Metalle, zarte Farben, gefärbte Seidenstoffe ꝛc. nicht den mindesten schädlichen Einfluß aus. Die darin enthaltene größere Menge Kohlensäure läßt sich durch vermehrte Oberfläche der Kalkreiniger beseitigen, wodurch wegen größeren Kalkverbrauches als bei Steinkohlen die Kosten des Holzgases höher werden. Der Geruch des Holzgases ist sehr durchdringend und leicht wahrnehmbar, aber Vielen nicht so widerlich, wie der des Steinkohlengases.

d) Hinsichtlich der Verbrennung bei dem hauptsächlich durch den Gehalt an Kohlenoxydgas veranlaßten größeren specifischen Gewichte des Holzgases (nicht unter 0,70) gegen das des Steinkohlengases (bis unter 0,5). Da ein specifisch schwereres Gas beim Ausströmen sich an der umgebenden Luft mehr reibt und mischt als ein leichteres, so muß, damit diese Mischung nicht einen der Leuchtkraft schädlichen Grad erreicht, die Oeffnung an den Holzgasbrennern wesentlich breiter sein als bei Kohlengas (S. 1572). Läßt man Holzgas in gewöhnlichen Steinkohlengasbrennern, welche stündlich 3 bis 4 Cubikfuß consumiren, unter etwas starkem Druck verbrennen, so entsteht eine kaum leuchtende Flamme, während dasselbe Gas aus Brennern mit weiterer Oeffnung eine stärker leuchtende Flamme giebt, als gewöhnliches Steinkohlengas. Schnittbrennern (S. 1566) giebt man bei 2 Linien Druck zweckmäßig 0,9 Millim. Weite und läßt den Druck nicht über 4 Linien hinausgehen. Nach Stammer (Dingler's Journ. 155, 351) eignen sich für Holzgas die sogenannten Sternbrenner am besten.

e) Hinsichtlich der Kosten. Es ist im Allgemeinen anzunehmen, daß da, wo 1 Ctnr. ungeschwemmtes Nadelholz billiger ist, als 1 Ctnr. guter Gaskohlen, die Beleuchtung mit Holzgas als die wohlfeilere sich empfiehlt. Die ökonomischen Verhältnisse einiger Holzgasanstalten gehen aus nachstehenden Daten hervor:

11,86 Pfd. Holz zum Anheizen der Retorte, 27 kr. per Ctnr. ...... — fl. 3,20 kr.
141,56 Pfd. Holz zum Heizen der Retorte . — „ 38,22 „
189,22 „ „ „ Gasmachen........ — „ 51,09 „
37,26 „ Kalk, 36 kr. per Ctnr......... — „ 13,41 „
Arbeitslohn.......................... — „ 26,60 „
2 fl. 12,52 kr.

Ab für Nebenproducte:

37,8 Pfd. Holzkohlen, 1 fl. 30 kr. per Ctnr. 34,02 kr.
5,1 Pfd. Theer, 6 fl. per Ctnr....... 18,36 „ ...... — fl. 52,38 kr.
Erzeugungskosten 1 fl. 20,14 kr.

100 Pfd. Holz haben dabei geliefert:

528,56 Cubikfuß Gas,
19,81 Pfd. Holzkohle,
2,66 „ Theer,
23,74 „ Holzessig.

Die Actienbaumwollenspinnerei in Augsburg hat 760 Flammen und 831 Brennstunden, bei einem Consum von $4\frac{3}{4}$ Cubikfuß per Flamme und Stunde ist ihr Bedarf daher 3 Millionen Cubikfuß. Das Klafter Föhrenholz (zu 126 bayerischen Cubikfuß) wiegt 2100 bayerische Pfunde und kostet 10 fl., es liefert 13500 Cubikfuß Gas, wobei 3 Zuber Holzkohlen zurückbleiben, die zu 2 fl. 24 kr. per Zuber zu verwerthen sind.

---

*) Reißig, Ueber die Zusammensetzung des Holzgases in Fresenius' Zeitschr. 1864, S. 9.

Die jährlichen Unkosten betragen dort, indem man während 105 Tagen mit zwei und ebenso lange mit einer Retorte arbeitet:

Gasholz nach Abzug des Erlöses an Holzkohlen	943 fl. 12 kr.
Heizung, Reinigung und Arbeitslohn	3267 „ 15 „
Reparaturen und Nachschaffungen	1000 „ — „
	5210 fl. 27 kr.

Die 1000 Cubikfuß Holzgas kosten demnach .. 1 fl. 44,2 kr.

2. **Torfgas***). Allgemeines. Die Darstellung von Torfgas beschränkt sich meist nur auf Versuche im Kleinen. Früher arbeiteten in Holstein zwei kleine Fabriken mit Torf, Uetersen (Dingler's Journ. 152, 352) und Heide, von denen erstere bereits auf Steinkohlen übergegangen und letztere vielleicht auch schon nachgefolgt ist. Nach Stammer verspricht die Torfgasdarstellung nur bei gutem Torf in solchen Fällen Vortheil, wo derselbe in geringer Entfernung und in solcher Weise vorkommt, daß seine Gewinnung, Trocknung und Herbeischaffung mit geringen Kosten zu bewerkstelligen ist, die gewonnenen Kohks eine passende Verwendung finden und der Gasbedarf ein verhältnißmäßig geringer ist. Arbeits- und andere Kosten, sowie die Anlagen dürfen nicht allzu groß werden. Den Uebelständen, daß das Rohgas häufig eine größere Menge Kohlensäure enthält, als Holzgas, im Vergleich zu Holz größere Magazine und eine größere Anzahl von Retorten nöthig sind, läßt sich durch Anwendung comprimirten Torfes entgegenwirken, während die verhältnißmäßig geringere Gasausbeute gegen Holz durch einen billigeren Preis des Torfes und wohl höhere Leuchtkraft des Torfgases ausgeglichen werden kann. Das Torfgas enthält neben viel Kohlensäure auch Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welche mehr Kalk zur Reinigung erfordern, als Holzgas. Je nach diesen Verhältnissen erscheint die Torfgasbereitung bald vortheilhaft, bald ungünstig. Schilling (Journ. für Gasbeleuchtung 1862, S. 306) stellt derselben kein günstiges Prognostikon.

Die Resultate von einigen Versuchen zur Torfgasbereitung im Kleinen sollen im Nachstehenden mitgetheilt werden:

a) Reißig bediente sich zur Vergasung von Münchener Specktorf mit wenig Asche und 14 bis 15 Proc. Wasser der zur Holzgasfabrikation angewendeten Apparate. Die Gasentwicklung geht anfangs wie bei Holz rasch vor sich, dann nimmt sie gleichmäßiger und stetiger ab, als bei diesem. Bei gleicher Destillationszeit von 90 Minuten lieferten 100 Pfd. Torf 437 und 100 Pfd. Holz 648 Cubikfuß Gas. Zwei Sorten gereinigten Gases enthielten:

Schwere Kohlenwasserstoffe	9,52	13,16
Leichten Kohlenwasserstoff	42,65	33,00
Wasserstoff	27,50	35,18
Kohlenoxyd	20,33	18,34
Kohlensäure und Schwefelwasserstoff	Spur	0,00
Stickstoff	—	0,32

Hinsichtlich der Leuchtkraft zeigt das Torfgas einen kleinen Vorsprung vor Leuchtgas. Man erhielt eine zum Schmieden geeignete Torfkohle, 4 bis 5 Proc. Theer und 15 bis 20 Proc. ammonikalisches Wasser.

b) Gräser versuchte Salzburger comprimirten und getrockneten Torf. 1 Ctnr. gab in $^3/_4$ bis $1\,^1/_4$ Stunde Destillationszeit durchschnittlich 496 engl. Cubikfuß gereinigtes Gas.

c) de Marsilly erhielt aus gutem Torf per Kilogr. 198 bis 392 Liter Gas mit viel Kohlensäure und 3 bis 5 Proc. schweren Kohlenwasserstoffen. Es wird empfohlen, möglichst trocknen Torf rasch zu verbrauchen, denselben rasch zu destilliren (bei langsamer Destillation erhält man 20 bis 33 Proc. weniger Gas) und die zuletzt entweichenden, sehr wenig leuchtenden Gase nicht aufzufangen.

d) Thenius berechnet die Erzeugungskosten für 1000 Cubikfuß engl. Holzgas in Salzburg zu 1 fl. 15,52 kr., von 1000 Cubikfuß engl. Torfgas aus Viermoostorf in Riedinger's Gasfabrik in Kempen zu 18 kr., so daß sich zu Gunsten des letzteren ein Unterschied von 1 fl. 33,52 kr. ergiebt.

e) Stammer macht auf die Nothwendigkeit eines langen und scharfen Trocknens aufmerksam, wenn das Gas nicht zu kohlensäurereich ausfallen soll. 4 Ctnr. trockner Torf geben, bei einer Ladung von 80 Pfd. und $1\,^1/_2$ Stunden Destillationszeit, 1000 Cubikfuß kohlensäurefreies oder 1430 Cubikfuß Gas mit 30 Proc. Kohlensäure. 1 Million Cubikfuß Gas mit noch 15 Proc. Kohlensäure erfordern mindestens 76 Tonnen Kalk und 1 Million Cubikfuß reinen Gases 184 Tonnen Kalk. Gas mit 15 Proc. Kohlensäure läßt sich im Sternbrenner (S. 1626) mit Vortheil verbrennen. 1 Retorte liefert in 24 Stunden nur 3200 Cubikfuß reines oder 3700 Cubikfuß Gas mit 15 Proc. Kohlensäure.

f) In der Flachsspinnerei in Lambach gab 1 Ctnr. lufttrockner Torf 460 Cubikfuß, übertrockner 470 Cubikfuß Gas bei einem Ausbringen von resp. 24,83 und 28,97 Proc. Torfkohle, 2,5 und 2,94 Proc. Theer, 38,75 und 27,94 Proc. ammoniakalischem Wasser. Man hat Leuchtgas aus Torf dadurch stärker leuchtend gemacht, daß man dasselbe im Gasometer mit den Zersetzungsproducten von Steinkohlentheer (Patent von Köchlin, Duchatel und Perpigna in Dingler's Journ. 136, 50) oder Torföl (Chevalier's Verfahren in Paris) mischt. Nach Foucault (Dingler's Journ. 137, 53) gab solches Gas eine größere Leuchtkraft als Steinkohlengas. Nach Chevalier kommt 1 Cubikmeter Steinkohlengas in Paris auf $13\,^1/_2$ Cent., 1 Cubikmeter Torfgas auf 1,9 Cent.

3. **Braunkohlengas***). Ueber die Anwendbarkeit von Braunkohlen zur Leuchtgasbereitung liegen nur wenig Erfahrungen vor, welche meist dahin gehen, daß bei einer directen Verarbeitung derselben mittelst trock-

*) Reißig in Dingler's Journ. 151, 126; Gräser im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1858, S. 670; de Marsilly in Dingler's Journ. 166, 231; Thenius im Polyt. Centralbl. 1864, S. 1657; Stammer in Dingler's Journ. 174, 126; Reißig, Holz- und Torfgasbereitung 1863; Chevalier in Dingler's Journ. 136, 53; Foucault ebendas. 137, 53.

*) Tasche im Polyt. Centralbl. 1859, S. 1590.

ner Destillation ein zu kohlenstoffarmes, wenig leuchtendes Gas erfolgt, wegen der Werthlosigkeit der dabei gewonnenen Nebenproducte meist auch zu theuer. Dagegen läßt sich, wie später angeführt werden wird, aus Braunkohlentheer gutes Leuchtgas darstellen.

Bei der großen Verschiedenheit der Braunkohlen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung erfolgt ein Gas von verschiedener Zusammensetzung und die Ausbeute ist geringer als bei Holz und Torf.

Tasche erhielt von 100 Pfd. Braunkohlen aus Salzhausen in Hessen 315 engl. Cubikfuß Gas und 32 bis 36,4 Proc. zum Schmieden und Heizen anwendbare Kohks.

C. Leuchtgas aus Fetten, Harzen, Seifenwasser und Wollabfällen.

Allgemeines. Bei der Darstellung des Gases aus Steinkohlen hat man viele Schwierigkeiten zu überwinden, die Kohlen können wegen ihres geringen Wasserstoffgehalts in Verhältniß zu ihrer Menge nur wenig Gas liefern, man ist daher gezwungen, eine große Quantität Material zu erhitzen, welches für die Gasbereitung verloren geht; die Kohlen enthalten lästige Bestandtheile, Schwefel und Stickstoff, und erfordern complicirte Reinigungsvorrichtungen; der Leuchtwerth des Gases ist nach den verschiedenen Kohlenarten sehr abweichend. Alle diese Uebelstände fallen weg, wenn man zur Leuchtgasbereitung solche Substanzen anwendet, deren Wasserstoffgehalt zu dem Kohlenstoffgehalt in solchem Verhältniß steht, daß letzterer nicht zu überwiegend ist. In den Fetten und Harzen haben wir solche Verbindungen, sie enthalten so viel Wasserstoff, daß sich dieser, selbst nachdem die geringe Menge Sauerstoff der Verbindungen damit zu Wasser vereinigt gedacht wird, in ölbildendes Gas verwandeln könnte und dabei nur eine geringe Quantität Kohlenstoff abgeschieden werden würde. In der Praxis kann man aber ein solches Resultat nie erwarten, die Zersetzungen greifen weiter um sich, das entstandene ölbildende Gas verwandelt sich wieder in andere Verbindungen und somit wird auch der Leuchtwerth verringert.

Als allgemeinen Grundsatz kann man hier wie bei der Steinkohlengasbereitung annehmen, daß die Quantität und Qualität des Gases sich gänzlich nach der bei der Zersetzung angewendeten Temperatur richtet, und zwar daß die Menge des Gases um so größer ausfallen wird, je höher die Temperatur ist, während man bei niedriger Temperatur weniger aber besseres Gas und viel Theer erhalten wird. Die größere Menge Theer ist bei diesem Fabrikationszweig kein Hinderniß, denn der aus Oel gewonnene Theer wird stets wieder mit dem Rohmaterial vermischt und von Neuem zur Gasbereitung angewendet, während der Harztheer oder das Harzöl ein Handelsartikel von technischer Wichtigkeit ist und daher leicht verwerthet werden kann. Sollte der Absatz dafür augenblicklich stocken, so braucht man den Harztheer nur mit dem rohen Harze zu vermischen und kann ihn alsdann ebenfalls in Gas verwandeln. Unter solchen Umständen wird man stets darauf sehen, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, um ein gutes Gas zu gewinnen.

Die folgende schon von Henry aufgestellte Tabelle wird den Einfluß der Temperatur bei der Oelgasfabrikation, 1815 von Taylor zuerst versucht, am besten zeigen:

Material.	Bei der Zersetzung angewendete Temperatur.	Spec. Gewicht.	Zusammensetzung des Gases.				
			Durch Chlor absorbirt.	Sumpfgas.	Kohlenoxyd.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Oel	Lebhafte Rothgluth	0,464	6	28,2	14,1	45,1	6,6
Oel	Lebhafte Rothgluth	0,590	9	32,4	12,2	32,4	4
Oel	Mögl. niedrige Temperatur	0,758	22,5	50,3	15,5	7,7	4
Thran	Dunkle Rothgluth	0,906	38	46,5	9,5	3	3

Die dunkle Rothgluth ist daher die richtigste Temperatur, indem sie ein Gas von 0,906 spec. Gew. mit einem Gehalt von 38 Proc. an ölbildendem Gase und leuchtenden Kohlenwasserstoffen liefert, das Product ist somit reicher, als irgend ein aus Steinkohlen dargestelltes Gas.

Der hohe Preis der Harze und Fette ist das große unüberwindbare Hinderniß der allgemeineren Verbreitung dieses Industriezweiges. Mit Vortheil kann man diese Substanzen nur an solchen Orten anwenden, wo man sich keine Kohlen verschaffen kann; überall, wo diese zugänglich sind, wird das Harz und Fett ihnen weichen müssen, und auch dort beschränkt man sich auf solche Sorten Fette, welche sonst nicht zu verwerthen sind oder deren Preis sehr gering ist.

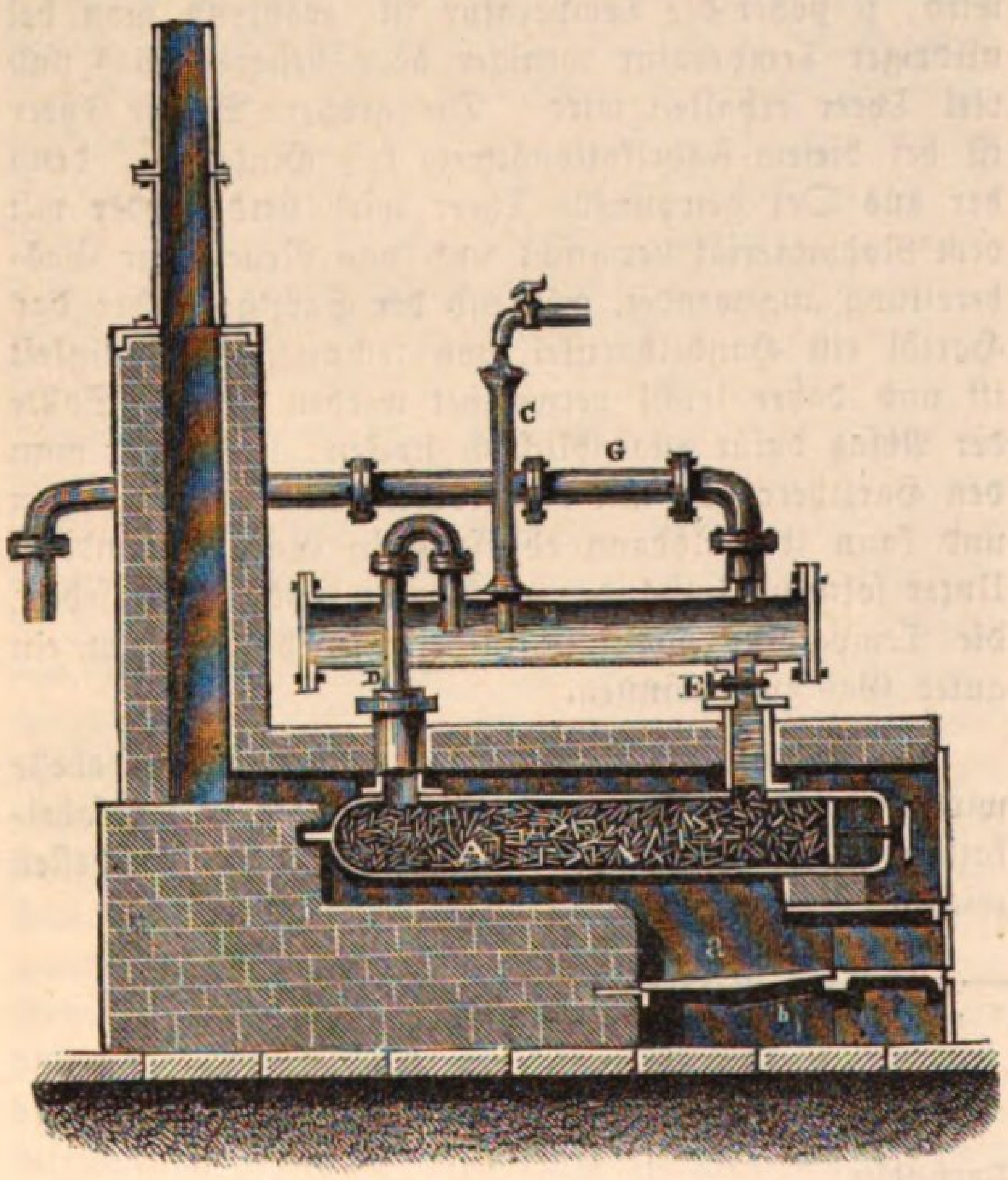
Seitdem der Transport der Steinkohlen billiger geworden, ist das Gas aus Oel und Harz fast ganz durch Steinkohlengas, auch wohl durch Holzgas verdrängt. Die Rolle, welche früher das Oel und amerikanische Harz unter den Gasbereitungsmaterialien gespielt, ist auch vielfach von dem schottischen Bogheadschiefer eingenommen. Zu Harburg in der Hydrocarbürfabrik von Noblée u. Comp. wird das Gas aus Boghead gewonnen; andere Anstalten (Frankfurt, Bremen, Hanau) arbeiten mit einem Zusatz von Boghead.

Die Ausbeute an Gas beträgt nach Knapp aus 1 Cubikfuß Oel 600 bis 700 Cubikfuß Gas, oder dem Gewichte nach 90 bis 96 Proc., aus 1 Pfd. Harz erhält man zwischen 14 und 23 Cubikfuß, die Qualität des letzteren Gases steht aber der des ersteren nach.

1) Gas aus Oel. Zur Zersetzung des Oeles dient ein sehr einfacher in Fig. 1265 dargestellter Appa-

rat. Die eiserne Retorte A ist ganz mit Kohks, Kies oder Scherben gefüllt, um dem Oele eine möglichst große heiße Oberfläche darzubieten und um dem gebildeten Gas keinen Raum zu geben, damit es rasch aus der Retorte entfernt wird. Die Retorte wird unmittelbar dem Feuer ausgesetzt, weil ihre Temperatur so niedrig gehalten werden kann, daß kaum ein Verbrennen des Eisens möglich ist, sobald nur mit einiger Vorsicht verfahren wird. Das Feuer brennt auf dem Roste a und erhält seinen Bedarf an Luft durch das Aschenloch b, es verbreitet sich rings um die Retorte und entweicht dann in den Schornstein.

Fig. 1265.

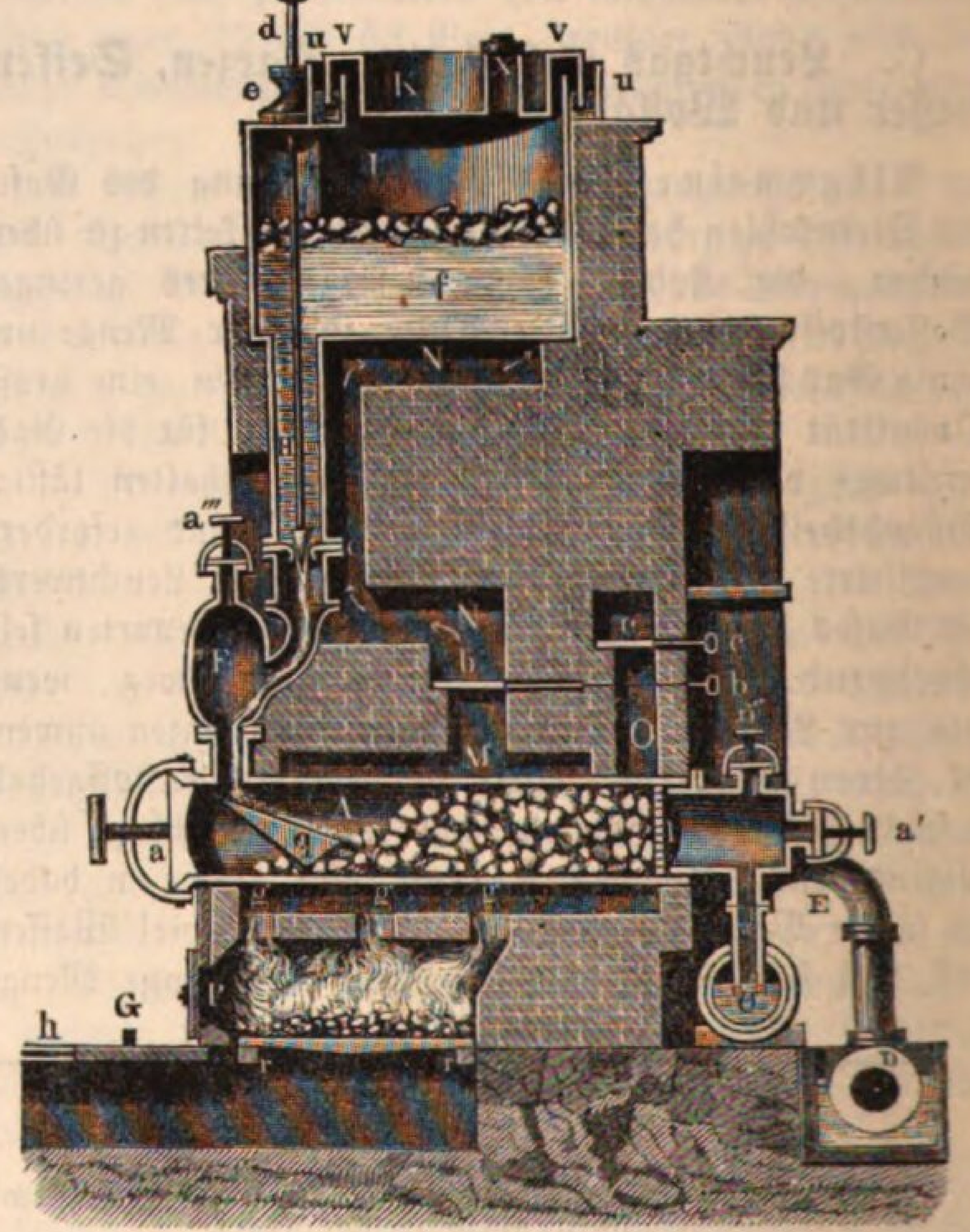


Das zu zersetzende Oel befindet sich in dem Reservoir B, der Stand desselben wird durch die Röhre C, die mit dem großen Vorrathsbehälter in Verbindung steht, stets auf demselben Niveau erhalten. Es fließt durch die mit einem Hahne versehene Röhre E ununterbrochen in die heiße Retorte, wobei der Zustrom mittelst des Krahnes so regulirt wird, als die Zersetzung vorschreitet.

In Berührung mit der schwach glühenden Oberfläche der Retorte findet sofort die trockne Destillation des Oeles Statt, es bilden sich dabei gasförmige Producte und Theer, während sich eine geringe Menge Kohlenstoff in der Retorte auf den Kohks oder sonstigen zur Füllung angewendeten Materialien abscheidet. Die Gase und der Theer entweichen zusammen durch das Rohr D und gelangen in das Oelreservoir zurück. Dieses dient daher zu gleicher Zeit als Vorlage, indem das in die Flüssigkeit eintauchende Rohr die Communication mit der Retorte aufhebt. Der Theer wird bei seinem Wege durch das Oel zum größten Theil verdichtet und kehrt dann mit diesem in die Retorte zurück. Der in den Condensatoren abgeschiedene Theer wird ebenfalls mit Oel vermischt und von Neuem destillirt, so daß man durchaus keine Nebenproducte erhält. Das Gas entweicht durch G, es braucht nur abgekühlt zu werden, passirt zur Beseitigung der Kohlensäure durch einen Kalkreiniger und kann dann unmittelbar dem Consum übergeben werden.

2) Gas aus Harzen. Die Bereitung des Gases aus Harzen unterscheidet sich von der vorhergehenden Methode nur dadurch, daß die Harze, um in gleichmäßiger Menge in die Retorte gebracht werden zu können, zuerst flüssig gemacht werden müssen. Dies geschieht einfach dadurch, daß man einen Theil der in den Schornstein entweichenden Wärme unter ein Gefäß leitet, welches das Harz enthält. Das Harz schmilzt sehr leicht und gelangt dann ebenso wie das Oel in tropfbar flüssigem Zustande in die schwach glühende Röhre.

Fig. 1266.



Der Apparat ist in Fig. 1266 gezeichnet. Das Feuer brennt auf dem Roste rr, der Zutritt der Luft wird durch den in dem Falz h beweglichen Schieber G regulirt, während die Feuerthür P ganz geschlossen ist. Die Flamme und heiße Luft geht durch das durchbrochene Gewölbe gg, umspielt die Retorte und entweicht dann zum Theil durch O in den Schornstein, während ein anderer Theil durch die Züge MNN geleitet wird und den Harzbehälter I erhitzt. Später treffen beide Züge wieder zusammen. Durch den Schieber b kann man den Zug M und N beliebig vergrößern oder verkleinern, während der Schieber c die Menge der in den Schornstein direct entweichenden Wärme regulirt.

Der Harzbehälter I ist durch einen Deckel K, dessen umgebogener Rand v in die mit Wasser gefüllte Rinne u eingreift, luftdicht verschlossen. Die sich beim Er-

hitzen des Harzes bildenden Dämpfe können durch das Rohr X, welches in der Zeichnung durch einen Deckel verschlossen ist, beliebig abgeleitet werden, entweder in die Esse oder vortheilhafter in die Vorlage. Das geschmolzene Harz f sammelt sich in dem unteren Theile des Behälters und füllt das eiserne Rohr H. Dieses ist bei o durch eine in der Mitte conisch ausgeschliffene Platte bedeutend verengt und in die Oeffnung schließt ein Kegelventil luftdicht ein und versperrt so die Oeffnung gänzlich. Es ist mit einer langen Stange d verbunden, die durch die auf dem Behälter befindliche Stopfbüchse e geht, und kann dadurch beliebig gehoben oder herabgelassen werden. Sobald eine hinreichende Menge Harz flüssig geworden ist und die Retorte ihre richtige Temperatur erlangt hat, zieht man die Stange d etwas in die Höhe, die geschmolzene Masse wird sich durch den Ansatz F in die Retorte A ergießen, dort durch das Dreieck q weiter ausgebreitet werden und dann seinen Weg über den glühenden Inhalt der Retorte nehmen, der aus Kohks oder dergleichen besteht, und dabei die Zersetzung erleiden. Die Retorte A ist ganz ähnlich construirt wie die gewöhnlichen Gasretorten, sie ist cylindrisch, vorn auf die gewöhnliche Weise durch einen Deckel a verschlossen und am hinteren Ende befindet sich eine durchlöcherte Scheidewand l, um den Inhalt der Retorte zu verhindern, in das abwärts gerichtete Ableitungsrohr zu fallen. a gegenüber ist eine zweite Oeffnung a' angebracht, um auch von dieser Seite die Retorte reinigen zu können. Die Gase entweichen durch das Rohr W in die Vorlage C, scheiden einen Theil des Harzöles darin ab und gehen von dort durch E in den mit kaltem Wasser umgebenen Condensator D. Vertical über W ist eine dritte verschließbare Oeffnung a'', um auch dieses Rohr von Ansätzen befreien zu können; zu demselben Zwecke dient a''' über F.

Gerner's Retortenofen zur Darstellung von Oel- und Harzgas (Wagner's Jahresber. 1859, S. 636) gestattet eine Ersparung und Regulirung der Hitze, eine Vermehrung der Gasproduction und eine Erleichterung der Reinigung und etwaigen Reparatur.

3) Gas aus Seifenwasser (Suinter- oder Swintergas)*). Von fetthaltigen Abfällen (z. B. Knochen, ausgepreßten Oelkuchen, Seifenwasser ꝛc.) ist es besonders das Seifenwasser, welches bei dem Entfetten der Wolle und Entschälen der Seide erfolgt und mit Vortheil zur Leuchtgasfabrikation zu verwenden ist. Dasselbe enthält unverändertes Fett, olein- und stearinsaures Natron und Kalk, sowie organische Stoffe aus Wolle und Seide. Man scheidet aus dem Seifenwasser entweder die Fettsäuren ab oder bindet sie an Kalk und unterwirft diese Producte ähnlich wie Oel einer Destillation. Die Anwendung des Seifenwassers von der Wollentfettung führte vor mehr als 20 Jahren Houzeau-Muiron in Rheims ein, während Zeller u. Söhne in Zürich dieselbe Verwendung für das zum Abkochen der Seide benutzte Seifenwasser 1841 vorschlugen.

a) Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren. Nach Knapp werden zu Rheims 300 Ctnr. Wollen-Seifenwasser mit 2 Proc. Schwefelsäure oder 4 Proc. Salzsäure und gleichen Mengen Wasser versetzt und 12 bis 18 Stunden stehen gelassen, worauf man die an die Oberfläche gestiegene unreine graue Fettmasse (Fettsäuren, Oel, Theerstoffe, Wasser) mechanisch läutert, dann in einem Kupferkessel ausschmilzt, das Ausgeschmolzene noch mit 2 Proc. Schwefelsäure läutert, das erfolgende klare Oel zur Seifenbereitung benutzt und aus dem schwarzen, festen, fettreichen Rückstand Gas darstellt. Der bei der Destillation abfallende Theer dient immer wieder zum Auflösen dieses festen Rückstandes.

b) Destillation von abgeschiedenem fettsauren Kalk. In den Spinnereien von Mühlhausen und Augsburg wird nach Altgelt der Schweiß der Wolle und die gebrauchte Seife enthaltendes Wasser 12 Stunden lang mit Kalkmilch stehen gelassen, nach Entfernung der klaren Flüssigkeit der Bodensatz durch grobe Leinentücher durchgeseihet und die durchgelaufene Masse während 6 bis 8 Tagen in Kellerräumen zu einer teigartigen Masse stehen gelassen, die man mit einem Spaten in prismatischen Stücken von der Größe halber Ziegelsteine aussticht, mehrere Wochen auf Horden trocknet und die getrocknete Masse, Suinter genannt, der Destillation unterwirft. Es erfolgt ein Gas, welches nicht gereinigt zu werden braucht und eine dreifach stärkere Leuchtkraft besitzt als Steinkohlengas. Das Waschwasser von 20000 Spindeln liefert 500 Kilogr. Suinter und 1 Kilogr. davon 210 Liter (etwa 8 engl. Cubikfuß) Gas. Man gewinnt jährlich 150000 Kilogr. Suinter und daraus 31,500000 Liter Gas. 56 Kilogr. der Masse kosten in Augsburg $2\frac{1}{2}$ bis 3 fl., in Mühlhausen 9 bis 10 Fr.

Seifenwasser vom Entschälen der Seide wird nach Jeannency mit gelöschtem Kalk bis zu 70 bis 75° C. erhitzt, 2 bis 3 Tage klären gelassen, das klare Wasser decantirt, der Bodensatz filtrirt, in zertheiltem Zustande an der Luft getrocknet und so zur Gaserzeugung verwendet. 1 Hectoliter Seifenwasser erfordert $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Kilogr. gebrannten Kalk und giebt 1200 bis 1600 Liter Gas. Das Gas wird nicht gereinigt und gewaschen, sondern direct aus den Retorten in den Gasometer geleitet.

Die Gasfabrikation aus Seifenwasser wird nur da rentiren, wo Steinkohlen aus größerer Entfernung bezogen werden müssen.

Tragbares Gas. Die hohe Leuchtkraft des Oelgases macht es ganz besonders geeignet, um als tragbares oder transportables Gas zu dienen. Zu diesem Zwecke comprimirt man das Gas mittelst Druckpumpen in starken metallenen Gefäßen bis zu einem Druck, der in verschiedenen Anstalten von 10 bis 50 Atmosphären variirt. Das Gas nimmt in diesem Zustande nur ein sehr geringes Volum ein und kann auf weite Strecken versendet werden. Auf die Behälter, in welchen das comprimirte Gas befindlich ist, kann

*) Altgelt in Verhandl. d. Ver. zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen 1859, S. 100; Jeannency im Polyt. Centralbl. 1855, S. 1276; 1857, S. 544.

man dann entweder unmittelbar einen Brenner aufschrauben und das Gas ähnlich wie eine Lampe von einem Ort zum anderen bringen, oder man läßt das Gas in größere, im Hause des Consumenten befindliche Behälter ausströmen und verbreitet es dann auf gewöhnliche Weise mittelst Röhrenleitungen durch die zu erleuchtenden Räumlichkeiten. Bei der Ausdehnung, welche die gewöhnlichen Gasanstalten jetzt gewonnen haben, wird das transportable Gas gänzlich verdrängt, es hat daher nur noch geschichtliches Interesse*).

4) Leuchtgas aus Wollabfällen. Liebau in Magdeburg (Dingler's Journ. 184, 380) wendet Schafwollenabfälle aus Spinnereien entweder für sich oder besser im Gemenge mit Steinkohlen zur Gasbereitung an. Man thut in die Retortenfüllschaufel 2 Zoll hoch Steinkohlen, darauf 6 Zoll Wollabfälle, darüber abermals etwas Steinkohlen, entleert den Inhalt rasch in die hellrothglühende Retorte, welche bei 60 Pfd. Inhalt nach 1½ bis 2 Stunden abdestillirt ist. 100 Pfd. Abfälle liefern 700 Cubikfuß sächs. Gas, während die Steinkohle außerdem per 100 Pfd. etwa 550 Cubikfuß Gas giebt. Reines Gas enthält 14 Proc., mit Steinkohlengas gemengtes 9 bis 10 Proc. Kohlensäure, welche durch Reinigen zu entfernen ist. Die Lichtstärke des reinen Gases ergab sich im 6 Cubikfuß sächs. Argandbrenner zu 16 Kerzen, die des Mischgases zu 14 Kerzen. 8000 Cubikfuß Wollgas von 16 Lichtstärken entsprechen etwa 10000 Cubikfuß Steinkohlengas von 12 Lichtstärken im Preise von resp. 5 Thlr. 7½ Sgr. und 5 Thlr. 25 Sgr. Es ist vortheilhafter, die Wollabfälle mit etwas Steinkohlen, als für sich zu verarbeiten, weil man dann verkäufliche Kohks erzielt, die billigeren Thonretorten anwenden kann und die Reinigung billiger kommt.

D. Leuchtgas aus Mineralölen und Theer.

Je nach dem Preise des Rohmaterials kann daraus dargestelltes Gas bei derselben Leuchtkraft billiger zu stehen kommen als Steinkohlengas, zumal sich allerhand Abfälle dabei verwerthen lassen.

1) Schieferölgas**). Wie bereits bemerkt, lassen Bogheadschiefer eine directe Darstellung von Gas zu, während andere bituminöse Stoffe nur bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserdampf ein geeignetes Gas geben (Dimsdale's Verfahren). In den meisten Fällen ist es zweckmäßiger, aus den bituminösen Stoffen erst Theer oder Mineralöl darzustellen und diese auf Gas zu benutzen.

Auf diese Weise arbeitet man unter Andern in Reutlingen. Man läßt aus einem oberhalb der Retorte befindlichen Gefäß Schieferöl in dünnem Stahl durch eine U-förmig gebogene Trichterröhre in den Kopf der nicht zu stark rothglühenden Retorte fließen, wobei sich das Oel in Gas verwandelt und dieses aus dem hinteren Theil der Retorte in den Condensationsapparat und einen trocknen Kalkreiniger tritt. Man erhält etwa 5 Proc. kohksähnliche Masse und ein reines Gas, welches im rohen Zustande nur Spuren von Kohlensäure, dagegen etwas Schwefelwasserstoff enthält. 1 Ctnr. Oel im Werth von 10 fl. liefert etwa 1300 engl. Cubikfuß Gas, so daß 1000 Cubikfuß davon, incl. $\frac{1}{12}$ Klafter Feuerungsholz, auf 10 fl. zu stehen kommen, was in Anbetracht der hohen Leuchtkraft verhältnißmäßig billig ist. Ein Apparat mit Retorte, Gasometer von 1500 Cubikfuß und 50 Lampen kam ohne Mauerwerk auf 2000 fl., so daß sich dieses Gas durch Intensität des Lichtes, Billigkeit der Apparate und des Materials, sowie Einfachheit der Darstellung sehr empfiehlt.

Nach Reißig enthielt das Gas:

Schwere Kohlenwasserstoffe	25,30
Leichte „	64,80
Wasserstoffgas	3,05
Kohlenoxydgas	6,65
Kohlensäure	0,20
Sauerstoff und Stickstoff	Spur.

Kiaton*) läßt die flüssigen Kohlenwasserstoffe statt auf eine glühende Fläche, wobei sich sofort ein Kohlenabsatz bildet, tropfenweise auf ein Zinnbad fallen, wo der Kohlenabsatz wegen der verschiedenen Temperatur an der Oberfläche und Unterfläche des Zinnbades in eine constante Bewegung versetzt wird, also immer neue Flächen für die zutreffende Flüssigkeit entstehen und der Kohlenstoff leichter seitlich entfernt werden kann, während man das Gas durch einen Exhaustor aus der Retorte saugt.

2) Petroleumgas**). Zur Darstellung von Leuchtgas eignet sich besonders das rohe Petroleum, welches man tropfenweise oder in dünnem Strahl in eine glühende, mit Kohks oder Backsteinstückchen gefüllte Retorte gelangen läßt, und zwar ohne oder gleichzeitig mit Wasser. Die Darstellung dieses Gases ist einfacher und müheloser als die des Steinkohlengases, die Retorten werden weniger angegriffen, die Reinigung des Gases erfordert weniger Zeit und weniger Reinigungsmittel, das Gas ist häufig um die Hälfte billiger und verbreitet beim Verbrennen keine sonst so unangenehme Hitze und seine Darstellung läßt sich auch für geringen Bedarf noch lohnend vornehmen. Uebelstände bei der Petroleumgasfabrikation sind die Feuergefährlichkeit des Petroleums und die Schwierigkeit, dasselbe vor der Zersetzung einer Vorerhitzung zu unterwerfen. Bolley erhielt bei Versuchen, dasselbe tropfenweise in eine mit Backsteinen gefüllte Retorte eintreten zu lassen, von 1 Pfd. 17,7 bis 16,1 Cubikfuß Gas von 0.663 spec. Gew., etwa 3,18 Mal so viel als von guter Steinkohle und doppelter Leuchtkraft, also 6,36 Mal so großer Lichtmenge. Das Gas hatte nachstehende Zusammensetzung:

*) d'Hurcourt's Apparat zum Comprimiren des Leuchtgases im Polyt. Centralbl. 1858, S. 1372.

**) Dimsdale im Polyt. Centralbl. 1855, S. 1134; Fabrik in Reutlingen: Dingler's Journ. 154, 399; Polyt. Centralbl. 1860, S. 527; Reißig im Journ. f. Gasbel. 1862, S. 131; Born, Verwerthung der flüssigen Leuchtmaterialien in Gasform, Berlin 1867.

*) Bullet. de la soc. chim. 1866 Sept., p. 250.

**) Hirzel, Das Steinöl und seine Producte, Leipzig 1864, S. 79; Silberschmid im Journ. f. Gasbeleucht. 1862, S. 131; Bolley in Dingler's Journ. 169, 134; König im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1863, S. 350;

Schwere Kohlenwasserstoffe	31,6	31,5	33,4
Leichte „	45,7	42,9	40,0
Wasserstoff	32,7	25,6	26,6

Hirzel's Gasdestillirapparat besitzt eine kleine, kein Gebäude erfordernde Retorte zu 100 Flammen, in welcher auch die schwerflüchtigen Theile und Rückstände vom Raffiniren des Steinöls verarbeitet werden können. Das Gas bedarf keiner Reinigung. Nach Silberschmid geben 100 Pfd. amerikanisches Steinöl von 0,852 spec. Gew. und $96\frac{1}{4}$° C. Siedpunkt 1000 Cubikfuß Gas von folgender Zusammensetzung:

	Ungereinigt.	Gereinigt.
Schwere Kohlenwasserstoffe	26,48	27,18
Leichte „	40,50	41,61
Kohlenoxydgas	17,07	17,47
Wasserstoffgas	12,75	13,26
Kohlensäure	3,01	0,00
Stickstoff	0,22	0,52

Illner in Breslau wendet Petroleumgas zur Beleuchtung seiner Werkstätten an und nach Blaß wird in Hagen (Westphalen) aus den Rückständen von der Petroleumdestillation ein Gas dargestellt, welches bei gleichem Volum 5 Mal mehr Licht giebt, als das Hagener Steinkohlengas bei einem Kostenpreis von resp. $1\frac{1}{2}$ Thlr. und 25 Sgr. pr. 1000 Cubikfuß. König erhielt aus Steinöl und Wasser und zwar aus 20 Liter (32 Pfd.) von ersterem 1000 Cubikfuß Gas mit 7 fl. 20 kr. Kosten, welche sich aber noch herabbringen lassen, wenn man zur Ersparung das Heizmaterials bessere als die gewählten Einrichtungen trifft.

Da das an schweren Kohlenwasserstoffen reiche Gas leicht rußt, so hat man versucht, dasselbe mit Wassergas zu vermischen (König, Thompson und Hind).

Nach Schilling (Dingler's Journ. 184, 485) wird in der Locomotiv-Fabrik von Krauß u. Comp. in München in Hirzel's Apparat Leuchtgas aus Petroleumrückständen mit Vortheil dargestellt. Der braune bis schwarze, ziemlich dick- und zähflüssige Rückstand von 0,89 bis 0,95 spec. Gew. gab bis zu 360° C. erhitzt noch kein Destillat und konnte je nach den Ursprungsorten durch zwei Bunsen'sche Brenner zum Sieden gebracht werden oder nicht. Der Hirzel'sche Apparat besteht aus einer horizontalen gußeisernen Retorte von $5\frac{1}{2}$ Fuß Länge und 6 Zoll Weite und das Destillationsmaterial wird derselben in dem hinteren Theil durch eine Pumpvorrichtung zugeführt. Das mittelst Torffeuerung erzeugte Gas tritt aus der Retorte durch ein 4-zölliges Rohr in einen im Freien stehenden 7 Fuß hohen, 12 Zoll weiten und mit Ziegelsteinen ausgesetzten Eisenblechcondensator, welcher am Boden die Condensationsproducte durch ein syphonförmig gebogenes Rohr entläßt, während das Gas oben durch ein zweizölliges Rohr in den Gasbehälter gelangt und sich hier nach 200 Brennern hin vertheilt. Die Kosten der Anlage excl. Röhrenleitung betragen 3000 fl. — Bei einem Preis des Rohmaterials von 11 fl. pr. Ctnr. und einem Gasverlust von höchstens 10 Proc. stellen sich die Kosten für 1000 Cubikfuß Gas wie folgt:

Schiele im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1511; Thompson und Ried in Dingler's Journ. 168, 266.

Material	9 fl.	41 kr.
Heizmaterial	1 „	20 „
Arbeitslohn	2 „	25 „
Unterhaltung	— „	41 „
Verzinsung und Amortisation	2 „	54 „
	17 fl.	1 kr.

In München muß contractmäßig eine Flamme von $4\frac{1}{2}$ Cubikfuß engl. Consum pro Stunde eine Leuchtkraft von 10 Stearinkerzen haben, wovon pr. Stunde 10,4 Gramm verzehrt werden. In Bezug auf die Leuchtkraft sind 1000 Cubikfuß Münchener Steinkohlengas = 272 Cubikfuß Petroleumgas zu 4 fl. 38 kr., wenn man den Verlust durch Undichtigkeiten zu 10 Proc. des Consums annimmt. Man hofft die Productionskosten von 1000 Cubikfuß engl. Petroleumgas auf 13 fl. 16 kr. herabzubringen, so daß sich das Aequivalent für 1000 Cubikfuß Steinkohlengas auf 3 fl. 36 kr. vermindert.

3) Theergas*). Die Anwendung des Theers zu Leuchtgas kann zuweilen von allen die vortheilhafteste sein und ist durch die Nutzung des Petroleums zu demselben Zweck angeregt.

Bernard läßt Steinkohlentheer auf die nach der Verkohkung in der Retorte zurückbleibenden Kohks fließen, leitet das Gas zur Zurückhaltung des entstandenen Rußes, welcher die Aufsteigröhren verstopfen würde, in einem vor der Retorte angebrachten Rußkasten durch Wasser und von da in die Aufsteigröhren. 1 Ctnr. Theer giebt 800 bis 1000 Cubikfuß Gas. Auch knetet man wohl den Theer nach Droinet mit Holz- oder Torfasche, Kohlenpulver, Sägespänen, Thon rc. zu einem compacten Gemenge an, zertheilt dieses in Ziegel und bringt solche in die Retorten. Isoard stellt Leuchtgas aus Steinkohlentheer und überhitztem Wasserdampf dar, welches die Hälfte weniger Kohlenoxydgas und die doppelte Menge ölbildendes Gas im Vergleich zum gewöhnlichen Leuchtgas enthält, wie nachstehende Analyse zeigt:

Oelbildendes Gas	17,8
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	71,9
Kohlensäure	5,8
Kohlenoxyd	3,0
Freier Sauerstoff	1,8

Nachdem im Jahr 1859 Kohlmann die Anwendbarkeit von Braunkohlentheergas aus Braunkohlen der Provinz Halle dargethan, errichtete der Gastechniker Rouvel in Halle eine kleine Versuchsanstalt, welche die allerbefriedigendsten Resultate ergeben hat. 1 Pfd. Theer giebt etwa 7 Cubikfuß Gas, oder, da 1 Cubikfuß Theer 50 Pfd. wiegt, erfolgen von 1 Cubikfuß Theer etwa 350 Cubikfuß Gas. Ein kleiner Ofen mit Retorte vermag 100 Flammen zu versorgen. Das Gas entwickelt sich continuirlich und sehr rasch, es bedarf keiner umständlichen Reinigung und dasselbe ist so

*) Bernard in Dingler's Journ. 148, 292; Droinet in Dingler's Journ. 148, 295; Isoard in Dingler's Journ. 155, 462; Rouvel im Berggeist 1866, Nr. 98; 1867, Nr. 26.

kohlenstoffreich, daß 1 Cubikfuß eben so viel Licht giebt, als 5 Cubikfuß Steinkohlengas. In der Retorte bleibt fast kein Rückstand. Dieses Theergas giebt für 2 Pfennige eine Stunde lang eine Flamme, welche so hell ist, wie 8 Wachskerzen und eine Steinkohlenflamme von 5 Cubikfuß stündlichem Consum, nach dem gegenwärtigen Verkaufspreise von 2 Thlr. 5 Sgr. pro 1000 Cubikfuß 3,9 Pfg. kostend, wonach das Theergas bei gleicher Lichtstärke fast um die Hälfte billiger als käufliches Steinkohlengas ist.

4) Kreosotgas. Das bei Verarbeitung der Braunkohlentheere auf Mineralöle erfolgende Kreosotnatron hat man dadurch zu benutzen gesucht, daß man dasselbe mit Schwefelsäure auf Glaubersalz verarbeitet oder es in einem Flammofen glüht, die Natronkohks auslaugt und die Lauge auf kohlensaures Natron verarbeitet. Rambohr (Journ. f. Gasbeleucht. 1866, S. 375) hat mit Vortheil versucht, aus dem Kreosotnatron durch Erhitzen in einer Gasretorte Leuchtgas darzustellen und die Natronkohks in vorhinniger Weise zu benutzen. Aus 100 Pfd. Kreosotnatron erfolgten 450 bis 460 Cubikfuß gereinigtes Leuchtgas von einer Lichtstärke doppelt so groß als die des Kohlengases, 45 Pfd. Natronkohks mit 37 bis 38 Proc. kohlensaurem Natron, 12 bis 14 Proc. Natronhydrat, 6 bis 8 Proc. Sulfat, Kochsalz ꝛc. 1 Ctnr. Kreosotnatron verwerthet sich bei den obigen drei Verwendungsweisen zu resp. $4^{6}/_{12}$, $8^{10}/_{12}$ Thlr. und 1 Thlr. $20^{7}/_{12}$ Sgr.

E. Leuchtgas aus Rübenmelasse, Weintrestern*) u. dgl. Stammer (Dingler's Journ. 155, 348) hat aus 1 Ctnr. getrockneter oder $1^{1}/_{9}$ Ctnr. roher Melasse 1000 Cubikfuß ungereinigtes Leuchtgas erhalten, wobei 1 Ctnr. rohe Melasse etwa 0,33 Ctnr. Harz äquivalent ist. Auch die Rückstände von der Maceration trockner Rüben geben nach dem Auspressen und Trocknen und zwar 100 Pfd.:

400 bis 600 Cubikfuß Gas mit 23 bis 24 Proc. Kohlensäure,

3 Pfd. Ammoniaklösung von 10 Proc. Ammoniak oder 1,2 Pfd. schwefelsaures Ammoniak.

F. Leuchtgas aus besonders leuchtend gemachten Gasen. Nach den hierher gehörigen Methoden werden nicht leuchtende Gase (Luft) oder wenig leuchtende Gase (Wasserstoff, Kohlenoxydgas) dadurch leuchtend gemacht, daß man denselben Dämpfe leuchtender Stoffe (Wassergas, Carburation von Luft und Wasserstoff) beimischt oder feste Körper (z. B. Platinnetze, Kalk) in denselben zum Glühen bringt (Gillard's Wasserstoffbeleuchtung, Drummond's Kalklicht).

Alle diese Methoden haben jedoch der gewöhnlichen Leuchtgasfabrikation gegenüber keinen allgemeinen Eingang gefunden.

1) Carburation. Man versteht hierunter die Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes in der Flamme der Gase. Nachdem sich erwiesen, daß wie in den Dampflampen (S. 1432) Luft mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen geschwängert wegen nicht hinreichender Hitzeerzeugung eine leicht verlöschende Flamme giebt (Longbottom's und Mongruel's Verfahren)*), hat man begonnen die Leuchtkraft brennbarer Gase (Wasserstoff, leichter Kohlenwasserstoff) durch Vermehrung ihres Kohlenstoffgehaltes auf verschiedene Weise zu erhöhen.

a) Carburation von Wasserstoffgas (White'sches Wassergas)**). Man versteht unter Wassergas ein Leuchtgas, welches entsteht, wenn man Wasserdämpfe über glühende Kohle leitet und die dabei entstehenden Zersetzungsproducte (Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd) in Retorten führt, in welchen Gasmaterial destillirt wird. Als letzteres wendete, nachdem dieses Verfahren 1817 von Gengembre eingeführt, 1834 Selligue die bituminösen Mergelschiefer von Autun, White 1851 anfangs Oel und Harz, später Cannel- und Bogheadkohle, Leprince in Belgien in neuerer Zeit fette Steinkohlen, Isoard überhitzte Wasserdämpfe und Steinkohlentheer, Baldamus und Grüne Wasserdampf und flüssigen Kohlenwasserstoff zu gleicher Zeit in demselben Raum, Kirkham Wassergas mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe (Benzol, Photogen ꝛc.) imprägnirt, an. Nach den Untersuchungen von Langlois und Verver variirt die Zusammensetzung des beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entstehenden Gasgemenges nach der Temperatur und dem Verhältnisse zwischen Wasserdampf und Kohle; bei niedriger Temperatur und einem Ueberschuß von Wasserdampf entsteht mehr Kohlensäure, im entgegengesetzten Falle mehr Kohlenoxydgas. Man zieht es gewöhnlich vor, statt eines an Kohlenoxyd reichen, für die Gesundheit schädlichen Gases ein kohlensäurereicheres zu erzeugen, welches dann allerdings einer kostspieligeren Reinigung bedarf. Aus Holzkohle bei verschiedener Temperatur entwickeltes Gas enthielt nach Langlois

	bei Rothgluth	bei Weißgluth
Wasserstoff	59 bis 66,5	50 bis 52,5
Kohlenoxydgas....	19 „ 26	41 „ 42
Kohlensäure	15	6
Grubengas	—	2

Führt man nun dieses Gasgemenge zu destillirenden Steinkohlen ꝛc., so erfolgt ein weit besser leuchtendes Gas, als aus letzteren allein, indem das Wassergas die leuchtenden schweren Kohlenwasserstoffe aus der Glühhitze schnell fortführt, so daß sie sich weniger zersetzen, dann, da gewöhnlich noch unzersetzter Wasserdampf sich in dem Wassergas befindet, dieser sich mit den entwickelten leichten, auch theilweise schweren Kohlenwasserstoffen zu Kohlenoxyd und freiem Wasserstoff umsetzt, so daß das Gasgemisch reicher an Wasserstoff

*) Dingler's Journ. 1867, erstes Augustheft.

*) Longbottom in Dingler's Journ. 140, 130; Mongruel in Dingler's Journ. 169, 336. 73; Trachsell's Ozingas in Dingler's Journ. 173, 1319.

**) Selligue's Verfahren in Dumas' Handb. der Chem., Bd. 7; White in Dingler's Journ. 122, 121; Langlois im Polyt. Centralbl. 1859, S. 119; Verver in Dingler's Journ. 154, 33; Leprince in Wagner's Jahresber. 1859, S. 642; Frankland in Dingler's Journ. 122, 121; Kirkham in Dingler's Journ. 154, 31; Fayes in Dingler's Journ. 158, 259; Gasanstalt in Newjersey, in Deutsch. Industriezeit. 1865, S. 285; Wagner's Technologie 1865, Bd. 5, S. 370; Baldamus und Grüne in Dingler's Journ. 163, 348.

und ärmer an Sumpfgas wird. Ersterer ertheilt der Flamme eine höhere Temperatur, als letzteres, wodurch der Ausfall an leuchtenden Kohlenwasserstoffen gedeckt wird. Wie aus den später mitzutheilenden Untersuchungen von Frankland hervorgeht, ist die Ausbeute an Wassergas und dessen Leuchtkraft weit höher, als die des gewöhnlichen Leuchtgases.

Von Wigancannelkohle erhielt man z. B. Gasgemenge von folgender Zusammensetzung:

	Gewöhnl. Proceß.	White's Proceß.
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,81	10,55
Leichte "	41,99	27,20
Wasserstoff	35,94	47,39
Kohlenoxyd	10,07	14,86
Kohlensäure	1,19	0,00

White's Apparat ist im Wesentlichen derselbe, welcher zur gewöhnlichen Gasbereitung angewendet wird. Er unterscheidet sich nur dadurch, daß auf je zwei Retorten eine dritte zur Erzeugung des Wassergases kommt, die eine von den übrigen etwas abweichende Einrichtung hat. Die Wassergasretorte, wie wir sie bezeichnen wollen, ist nämlich ihrer Länge nach durch eine Scheidewand getheilt, die nur am hinteren Ende ungefähr einen Fuß weit von der Rückwand absteht, und außerdem mit einem eisernen Rohre, welches von hinten in die Retorte einmündet, und nur vorn mit einer Oeffnung versehen ist. Die Retorte wird mit porösen Kohks, Kohlenklein, verkohlten Sägespänen, am besten aber mit Torfkohle so gefüllt, daß alle Zwischenräume so viel wie irgend möglich vermieden werden, und dann bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Ist dieser Punkt erreicht, so läßt man in das eiserne Rohr von außen einen Strahl Wasser einfließen; dieses wird, sobald es mit dem glühenden Rohre in der Retorte in Berührung kommt, in Dampf verwandelt, der keinen anderen Ausweg findet, als durch die vordere Oeffnung des Rohres. Aus dieser strömt er aus, verbreitet sich durch den ganzen Inhalt der Retorte, die durch die Scheidewand um das Doppelte verlängert ist, und wird durch die glühenden Kohlen in Wasserstoff und Kohlenoxydgas verwandelt. Diese treten bei ihrem Ausgange aus der Wassergasretorte in die gewöhnlichen Retorten ein, von denen eine an jeder Seite der Wassergasretorte liegt, indem diese durch Röhren mit einander verbunden sind.

Zur Darstellung von 1000 Cubikfuß Wassergas sind durchschnittlich 16 Pfund Kohlenstoff erforderlich. Man regulirt den Zufluß des Wassers auf die Weise, daß anfangs, kurz nach dem Beschicken der gewöhnlichen Retorten, am meisten Wassergas zugeführt wird, weil gerade im Anfange der Destillation die am meisten leuchtenden Producte auftreten, und weil diese am meisten vor der Zersetzung zu bewahren sind. Die Geschwindigkeit des Einfließens des Wassers kann durch eine sehr einfache Vorrichtung mit hinreichender Genauigkeit regulirt werden, indem man die ganze Menge des Wassers, welche zu einer Beschickung der gewöhnlichen Retorten erforderlich ist, in ein hohes enges Gefäß füllt und diesem am Boden eine feine Oeffnung giebt, durch welche das Wasser in das Rohr der Retorte tritt. Anfangs drückt die ganze Säule des Wassers auf diese Oeffnung, das Wasser wird daher rasch fließen, während allmälig, im Maße wie der Bedarf an Wassergas abnimmt, der Zustrom des Wassers geringer wird und schließlich, nachdem die Kohlenretorten fast ganz abgefeuert sind, gänzlich aufhört.

Andere Apparate zur Herstellung von Wassergas haben Kirkham und Fages construirt.

Das Wassergas hat bis jetzt in Deutschland noch sehr wenig Anwendung gefunden; es mag daher von Interesse sein, einige aus dem praktischen Leben gegriffene, von einem anerkannt bewährten englischen Techniker, Clegg *), mitgetheilte Thatsachen hier anzuführen. Er vergleicht die Ergiebigkeit der drei Kohlenarten Wigan-, Lesmahago- und Boghead-Cannel in ihrer Ergiebigkeit an Gas, wenn sie für sich destillirt und wenn sie mit Wassergas behandelt werden, und kommt zu folgenden Resultaten:

Nach vielen vergleichenden Versuchen kann man annehmen, daß eine Tonne (à 20 Centner) Wigankohle durchschnittlich eine Ausbeute von 10000 Cubikfuß Gas liefert, welches bei einem Consum von 5 Cubikfuß pro Brenner und Stunde einer Leuchtkraft von 20 Spermacetikerzen gleichkommt, wenn diese 120 engl. Gran pro Stunde verzehren. Nach Versuchen von Clegg und Frankland giebt aber eine Tonne derselben Kohle einen Ertrag von 16000 Cubikfuß Gas von 20 Kerzen, wenn man sie nach dem White'schen Verfahren behandelt, oder 26000 Cubikfuß 12-Kerzengas, welches die durchschnittliche Helligkeit des in London gebrauchten Gases ist. Die Volumzunahme ohne Abnahme der Leuchtkraft ist daher in dem ersten Falle 60 Proc. Oder wenn man die Quantität des Gases auf Spermacetikerzen berechnet, so liefert eine Tonne Kohlen nach dem alten Verfahren so viel Licht wie 40000, und nach dem neuen Verfahren so viel Licht wie 64000 Kerzen. Zur Darstellung von 1000 Cubikfuß 20-Kerzengas sind daher resp. 224 und 140 Pfd. Kohlen erforderlich. Im zweiten Falle, wenn man ein Gas darstellen will, welches einer Lichtstärke von 12 Kerzen entspricht, so hat man einen Vortheil von 165 Procent, und das aus einer Tonne Kohlen gewonnene Gas ist gleich 62400 Kerzen und erfordert 87 Pfund Kohle, um 1000 Cubikfuß darzustellen.

Die Lesmahago-Cannelkohle eignet sich noch besser zum White'schen Verfahren, da ihre Destillationsproducte sehr reich an ölbildendem Gas sind, und da dieses durch das neue Verfahren bei seiner Entstehung vor Zersetzung geschützt wird. Bei der Destillation liefert diese Kohle pr. Tonne 10500 Cubikfuß 40-Kerzengas, bei dem White'schen Proceß aber 36000 Cubikfuß 20-Kerzengas und 58000 Cubikfuß 12-Kerzengas.

*) Clegg, A practical treatise on the Manufacture and Distribution of Coal-Gas, London 1853, p. 155 ff. Ein Werk, welches Jedem, der sich specieller mit diesem Gegenstand beschäftigen will, nicht genug empfohlen werden kann.

Auf Spermacetikerzen, von einem Consum von 120 Gran pr. Stunde reducirt, entspricht die aus einer Tonne Kohlen darzustellende Menge Gas respective 84000—144000—139200 Kerzen, wenn 5 Cubikfuß Gas gleich einer Kerze von 120 Gran sind; oder zu 1000 Cubikfuß Gas sind resp. 213—62—39 Pfund Kohle erforderlich.

Die Boghead-Cannelkohle liefert nach dem White'schen Verfahren 52000 Cubikfuß 20-Kerzengas und 75000 Cubikfuß 12-Kerzengas. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Gas ist so reich, daß man es kaum für sich verwenden kann, weil die Flamme gewöhnlich raucht; es wird aber nach der Verdünnung mit Wassergas in ein vortreffliches Material verwandelt. Diese Kohle giebt für sich circa 18500 Cubikfuß Gas, die Volumzunahme ist daher pr. Tonne bei 20-Kerzengas 285 Proc. und 460 Proc. bei 12-Kerzengas. Zur Darstellung von 1000 Cubikfuß Gas sind daher erforderlich resp. 166—43—30 Pfund Kohle.

Zur Ermittlung des Preises des Wassergases wurde eine große Anzahl von Versuchen angestellt. Die Kosten von 6000 Cubikfuß Wassergas ergaben sich dabei folgendermaßen:

	s.	d.		Sgr.	Pf.
Heizmaterial	—	9	=	7	6
Arbeitslohn	—	3¾	=	3	1½
Reparaturen an Retorten, Röhrenleitungen u. s. w.	1	2¾	=	12	3½
Kohks zur Zersetzung des Wassers	—	2½	=	2	1
	2	6	=	25	—

oder pr. 1000 C.-F. 5 d. = 4 Sgr. 2 Pf.

Nach diesen Daten lassen sich die Kosten des Gases bei Anwendung verschiedener Sorten Kohle leicht berechnen.

Kostenberechnung für 1000 C.-F. Gas aus Wigan-Cannelkohle nach dem gewöhnlichen Verfahren. Leuchtkraft: 5 C.-F. = 20 Kerzen. Preis der Kohle: 18 s. = 6 Thlr. pr. Tonne. Kohks 4 s. = 1 Thlr. 10 Sgr. pr. Tonne.

	d.		Sgr.	Pf.
Cannelkohle, 224 Pfd. zu 18 s. pr. Tonne	21,60	=	18	—
Arbeitslohn	3,50	=	2	11
Kalk	0,50	=	—	5
Reparatur der Retorten, Röhren u. s. w.	5,00	=	4	2
	30,60	=	25	6
Ab für Kohks	4,00	=	3	4
	26,60	=	22	2

oder pr. 1000 C.-F. 2 s. 2½ d. = 22 Sgr. 2 Pf.

Kostenberechnung von 1000 C.-F. Gas aus Wigan-Cannelkohle und Wasser nach White's Verfahren.

(Lichtstärke und Preise wie oben.)

				d.		Sgr.	Pf.		d.		Sgr.	Pf.
Kohlengas	10000	C.-F.	zu	26,6	=	22	2 ...		266	=	221	8
Wassergas	6000	„	„	5,0	=	4	2 ...		30	=	25	—
	16000	C.-F.	....						296	=	246	8
	1000	„	kosten daher					1 s.	6½	=	15	5

Kostenberechnung von 1000 C.-F. 12-Kerzengas aus Wigan-Kohle und Wasser.

				d.		Sgr.	Pf.		d.		Sgr.	Pf.
Kohlengas	10000	C.-F.	zu	26,6	=	22	2 ...		266	=	221	8
Wassergas	16000	„	„	5,0	—	4	2 ...		80	=	66	8
	26000	C.-F.	....						346	=	288	4
	1000	„	kosten daher					1 s.	1¼	=	11	1

Kostenberechnung für 1000 C.-F. Gas aus Lesmahago-Cannelkohle nach gewöhnlichem Verfahren.

Preis der Kohle 24 s. = 8 Thlr. pr. Tonne.

	d.		Sgr.	Pf.
Kohlen, 213 Pfd. zu 24 s. pr. Tonne	27,4	=	22	10
Arbeitslohn	3,5	=	2	11
Kalk	0,5	=	—	5
Abnutzung der Retorten u. s. w.	5,0	=	4	2
1000 C.-F. kosten daher	36,4	=	30	4

Kostenberechnung für 1000 C.-F. 20-Kerzengas aus Lesmahago-Kohle und Wasser.

				d.		Sgr.	Pf.		d.		Sgr.	Pf.
Kohlengas	10500	C.-F.	zu	36,4	=	30	4 ...		382,2	=	318	6
Wassergas	25500	„	„	5,0	=	4	2 ...		127,5	=	106	2½
	36000	C.-F.	....						509,7	=	424	8½
	1000	„	kosten daher					1 s.	2	=	11	9

Kostenberechnung für 1000 C.-F. 12-Kerzengas aus Lesmahago-Kohle und Wasser.

			d.	Sgr.	Pf.	d.	Sgr.	Pf.
Kohlengas	10500 C.-F.	zu	36,4 =	30	4 ...	382,2 =	318	6
Wassergas	47500 „	„	5,0 =	4	2 ...	237,5 =	197	11
	58000 C.-F.				...	619,7 =	516	15
	1000 „	kosten daher			...	10½ =	8	11

Kostenberechnung für 1000 C.-F. Gas aus Boghead-Kohle nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Preis der Kohle 28 s. = 9⅓ Thlr. pr. Tonne.

	d.	Sgr.	Pf.
Kohlen, 166 Pfd.	24,75 =	20	9
Arbeitslohn	2,40 =	2	—
Kalk	0,25 =	—	3
Brennstoff	4,50 =	3	9
Abnutzung der Retorten u. s. w.	3,50 =	2	11
1000 C.-F. kosten daher	35,40 =	29	8

Kostenberechnung für 1000 C.-F. 20-Kerzengas aus Boghead-Kohle und Wasser.

			d.	Sgr.	Pf.	d.	Sgr.	Pf.
Kohlengas	13500 C.-F.	zu	35,4 =	29	8 ...	477,9 =	400	6
Wassergas	38500 „	„	5,0 =	4	2 ...	192,5 =	160	5
	52000 C.-F.				...	670,4 =	560	11
	1000 „	kosten daher			...	1 s. ¾ =	10	9

Kostenberechnung für 1000 C.-F. Kerzengas aus Boghead-Kohle und Wasser.

			d.	Sgr.	Pf.	d.	Sgr.	Pf.
Kohlengas	13500 C.-F.	zu	35,4 =	29	8 ...	477,9 =	400	6
Wassergas	61500 „	„	5,0 =	4	2 ...	307,5 =	256	3
	75000 C.-F.				...	785,4 =	656	9
	1000 „	kosten daher			...	10½ =	8	9

Die folgenden Resultate erhielt Frankland bei seinen Versuchen über das White'sche Verfahren:

Name der Kohle.	C.-F. Gas pr. Tonne Kohlen.		Leuchtkraft pr. Tonne nach Spermaceti-Kerzen.		Gewinn pr. Tonne nach dem White'schen Verfahren.		Gewinn in Procenten nach White's Verfahren.	
	Nach dem alten Verfahren.	Nach White's Verfahren.	Nach dem alten Verfahren.	Nach White's Verfahren.	Gasmenge in C.-F.	Leuchtkraft nach Spermaceti-Kerzen.	Gasmenge.	Leuchtkraft.
Wigan Cannel (Ince Hall)	10900	16120	4816	6448	5220	1632	47,9	33,9
„ „ (Balcarres)	10440	15500	4156	5920	5060	1764	48,5	42,4
Boghead Cannel	13240	51720	11340	20688	38480	9378	290,6	82,4
Lesmahago Cannel	10620	29180	7620	13934	18560	6314	174,8	82,8
Methyl Cannel	9560	26400	5316	11088	16840	5772	176,2	108,6
Newcastle Cannel (Ramsay) ...	10300	15020	5046	5646	4720	600	45,8	11,2

Quantitäten der Kohlen, welche nach Frankland's Versuchen erforderlich sind, um eine 1000 Spermaceti-kerzen entsprechende Menge Licht zu erzeugen, wenn jede Kerze stündlich 120 Gran consumirt und 10 Stunden lang brennt:

Name der Kohle.	Gewicht der Kohlen.	
	Nach dem alten Verfahren.	Nach White's Verfahren.
Wigan Cannel (Ince Hall).	465,1 Pfd.	347,4 Pfd.
„ „ (Balcarres).	539,0 „	378,4 „
Boghead Cannel	197,5 „	104,8 „
Lesmahago Cannel	293,9 „	160,7 „
Methyl Cannel	421,4 „	202,0 „
Newcastle Cannel	443,9 „	396,7 „
Newcastle Coal (Pelton)	745,7 „	—

Das gas mixte von Leprince hat zeitweilig unter Anderm eine Verwendung gefunden zur Beleuchtung der Stadt Maastricht, in der einer Tuchfabrik Verviers, auf einer Zinkhütte des Vieille Montagne in Belgien. Bei einem Gasverbrauch von 3,234 Cubikfuß in der Stunde ergab das Gas eine Leuchtkraft gleich der von 7,35 Wachskerzen.

Frankland sagt über das White'sche Verfahren außer dem, was wir schon oben angeführt haben *): Die nicht leuchtenden Gase haben die Eigenschaft, daß sie als Lösungsmittel für die Dämpfe solcher Kohlenwasserstoffe dienen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sind; sie setzen uns dadurch in Stand, eine weitere Quantität von leuchtenden Stoffen in Gasform zu versetzen, in der dieselben so lange bleiben, bis die Temperatur nicht unter den Sättigungspunkt herabsinkt. Der dadurch erhaltene Gewinn an Leuchtkraft wird vielleicht aus folgendem Beispiele klar werden. Gesetzt, 100 Cubikzoll ölbildendes Gas könnten 3 Cubikzoll Dampf eines Kohlenwasserstoffs aufnehmen, dessen Leuchtkraft aber dreimal größer als die des ölbildenden Gases sei; die 103 Cubikzoll Gas werden daher eine gleiche Leuchtkraft haben wie 109 Cubikzoll ölbildendes Gas. Fügen wir nun diesen 103 Cubikzoll noch 100 Cubikzoll Wasserstoffgas hinzu, so werden darin wieder 3 Cubikzoll Kohlenwasserstoffdampf abdunsten können, und die 206 Cubikzoll werden eine Leuchtkraft haben, welche 118 Cubikzoll ölbildendem Gas entspricht. Der für sich nicht leuchtende Wasserstoff hat also hier eine Zunahme der Leuchtkraft bewirkt, die 9 Cubikzoll ölbildendem Gas gleichkommt und also beinahe 4,5 Procent des Volums der gemischten Gase beträgt.

Zu diesem Zwecke eignet sich von allen nicht leuchtenden brennbaren Gasen der Wasserstoff am besten und zeichnet sich vor allen übrigen durch bemerkenswerthe Eigenschaften aus. Bei der Beleuchtung von Räumen, in denen Menschen athmen, ist es von großer Wichtigkeit, daß die darin befindliche Luft so wenig als irgend möglich verdorben werde, oder mit anderen Worten, daß eine möglichst kleine Quantität Sauerstoff verzehrt und möglichst wenig Kohlensäure gebildet werde. Auch wird man dem Gase zur Beleuchtung stets den Vorzug geben, welches am wenigsten Hitze entwickelt. In Folgendem ist das Verhalten der drei nicht leuchtenden Gase mit Bezug auf diese Punkte zusammengestellt.

*) S. Dingler's Journ. 125, 260.

Ein Cubikfuß Sumpfgas verbraucht bei einer Temperatur von 15,5° C. und 30 Zoll Barometerstand 2 Cubikfuß Sauerstoff und bildet 1 Cubikfuß Kohlensäure; die dabei entwickelte Wärme reicht hin, 5 Pfd. 14 Unzen Wasser von 0° auf 100° oder die Luft eines Zimmers von 2500 Cubikfuß Rauminhalt von 15° auf 27° zu erhitzen.

Ein Cubikfuß Kohlenoxydgas verzehrt bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand ½ Cubikfuß Sauerstoff, erzeugt 1 Cubikfuß Kohlensäure und entwickelt eine Wärmemenge, womit 1 Pfd. 14 Unzen Wasser von 0° auf 100° oder 2500 Cubikfuß Luft von 15° auf 19,22° erwärmt werden könnte.

Ein Cubikfuß Wasserstoffgas verbraucht bei derselben Temperatur und demselben Druck 0,5 Cubikfuß Sauerstoff, bildet keine Kohlensäure und die bei der Verbrennung erzeugte Hitze erhöht die Temperatur von 1 Pfd. 13 Unzen Wasser von 0° auf 100° oder die von 2500 Cubikfuß Luft von 15° auf 19,11°.

Das Sumpfgas ist daher nicht zur Verdünnung der Gase zu empfehlen, weil es viermal so viel Sauerstoff verzehrt, eine große Menge Kohlensäure bildet und einen dreimal größeren absoluten Wärmeeffect hat, als jedes der anderen Gase.

Die bei der Verbrennung gleicher Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugte Wärmemenge ist fast die nämliche und der Verbrauch an Sauerstoff genau derselbe, allein die bei dem Kohlenoxyd erzeugte Kohlensäure giebt dem Wasserstoff den entschiedenen Vorzug.

Wenn das White'sche Verfahren trotz der größeren Gasausbeute und stärkeren Leuchtkraft des Gases keinen allgemeineren Eingang gefunden hat, so hat dies seinen Grund einmal in der Schwierigkeit seiner Ausführung, da Schwankungen in der Temperatur und Unregelmäßigkeiten in der Wasserzersetzung und Kohlendestillation auf die Zusammensetzung des Gases influiren, dann in dem größeren Brennstoffverbrauch, der geringeren Menge und minderen Güte der Kohks, der größeren Reinigungskosten für die Entfernung der Kohlensäure (5 bis 10 Proc. und darüber), der größeren Abnutzung der Apparate und der größeren Betriebskosten. In der Gasanstalt zu Elisabeth in Newjersey lieferte 1 Ctnr. Kohlen 469 Cubikfuß Gas mit der Leuchtkraft von 18 Wallrathkerzen (Londoner Normalkerzen) für 6 Cubikfuß stündlichen Gasconsum. Von 2500 Pfd. Kohlen erfolgten 1350 Pfd. Kohks und man verbrauchte etwa 900 Pfd. (Dingler's Journ. 173, 1319.)

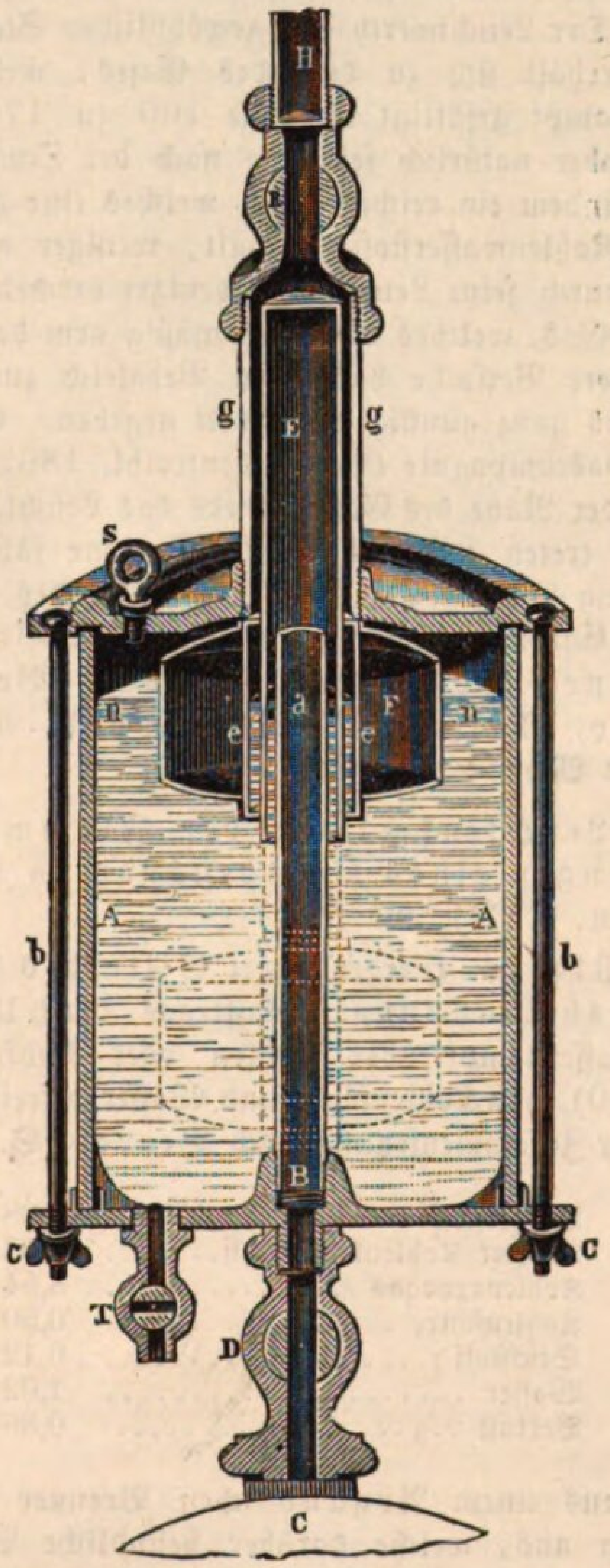
Ein ganz ähnliches Verfahren ist angewendet und 1852 Lowe und Evans patentirt worden, um solche Gase, welche bei der Destillation von Sägespänen, Torf, Eichenrinde u. s. w. gewonnen werden, leuchtend zu machen. Sie leiten diese Gase durch eine Gasretorte, welche mit Boghead- oder einer anderen reichen Kohle oder bituminösen Substanzen gefüllt ist, und verwenden die an und für sich nicht leuchtenden Gase auf dieselbe Weise wie das White'sche Wassergas. In der Construction der Apparate bringen sie die Abänderung an, daß das in besonderen Retorten dargestellte

Gas in den hinteren Theil der Kohlenretorte tritt, dort über die ganze Länge der glühenden Kohlenschicht streicht, die Destillationsproducte derselben mit sich fortnimmt und am vorderen Ende der Retorte durch das Ableitungsrohr in die Vorlage entweicht.

b) **Carburation von geringwerthigem Leuchtgas** *). Leuchtgas von minderer Qualität hat man dadurch kohlenstoffreicher gemacht, daß man dasselbe durch oder über flüchtige Kohlenwasserstoffe streichen läßt, welche bei Darstellung der Mineralöle gewonnen werden. Man hat gefunden, daß sich auf diese Weise die Leuchtkraft aufs Dreifache steigern läßt. Es eignen sich hierzu nur die flüchtigsten Verbindungen dieser Art (Benzin, namentlich aus Bogheadkohle, S. 1386) und die zu diesem Zwecke besonders gewonnene Carburirungsnaphtha **), welche bei gewöhnlicher Temperatur im Gase verdunsten. Schwerere Oele müßten zuvor erwärmt werden, was mit Verbreitung eines üblen Geruches und großer Feuersgefahr verbunden. Da sich die aufgenommenen Dämpfe bei längerer Leitung condensiren, die Röhren dadurch verstopfen und die Leuchtkraft mindern, so muß, was die Anschaffungs-, Unterhaltungs- und Aufsichtskosten sehr vermehrt, die damit unsicherer werdende Carburation an jedem einzelnen Brenner vorgenommen werden. Dazu kommt noch, daß mit abnehmendem Stande der Carburationsflüssigkeit der Zweck unvollständiger erreicht wird. Wenngleich man verschiedene Mittel erfunden hat, letzterem Uebelstande entgegenzutreten (Schwängern der Gase durch in die Carburationsflüssigkeit getauchte Dochte, Schwämme, Bimstein 2c., Anbringung von Schwimmern, welche das Gas dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel folgen machen), so hat dieses Verfahren doch wegen seiner hauptsächlich noch in den Apparaten liegenden Mängel wenig Eingang gefunden, obgleich auch in neuerer Zeit mehrfach durch Verbesserung der Apparate Anregung dazu gegeben. Apparate mit Schwimmern sind unter anderen von **Rowland** und **Lacarrière** construirt. Derjenige des letzteren hat nachstehende Einrichtung (Fig. 1267):

Der Cylinder A, welcher bis zu der Linie nn mit einem der flüchtigen Kohlenwasserstoffe gefüllt wird, ist in dem Hause des Consumenten über der Gasuhr c angebracht. Das Gas tritt durch den Hahn D in die Röhre B, welche oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mündet. Ueber diese greift ein oben geschlossenes, unten aber offenes und in die Flüssigkeit eintauchendes Rohr E, dessen unterer Theil, so weit er mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, mit kleinen Löchern a durchbohrt ist. Dieses Rohr wird durch den Schwimmer F getragen, so daß es, wie weit auch die Flüssigkeit durch das hindurchströmende Gas abdunstet, doch stets bis zur selben Tiefe von 5 Millimeter in dieselbe eintaucht. Das Rohr E ist durch die Hülle e an dem Schwimmer befestigt, e bildet sonach ein enges Rohr, welches oben

Fig. 1267.



und unten fein durchlöchert ist. Das Gas tritt durch B und E in den Apparat, kann aber nicht entweichen, weil E oben verschlossen ist; es drängt daher die im unteren Theile von E enthaltene Flüssigkeit durch die Löcher a in die Hülle e, nimmt denselben Weg und sättigt sich dabei mit dem Dampfe der Flüssigkeit, indem es durch dieselbe passirt. Bei seinem Austritt aus e verbreitet es sich in dem nicht von Flüssigkeit erfüllten Raume von A, nimmt dort noch mehr Oeldampf auf und gelangt endlich durch das Rohr g, in welchem E sich bewegt, und den Hahn R in die Vertheilungsröhre H. In dem Maße, wie die Kohlenwasserstoffe verdunsten, wird der Schwimmer und mit ihm die Röhre E sinken, bis sie zuletzt in der durch die punktirten Linien angedeuteten Lage ankommen; auf diese Weise passirt das Gas stets unter gleichem Druck durch eine gleich hohe Flüssigkeitsschicht. Die durch die Schraube S verschlossene Oeffnung dient zum Einfüllen der Flüssig-

*) **Rowland** in Dingler's Journ. 142, 97; **Lacarrière** in Dingler's Journ. 145, 208; **Brooman** im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1285; **Farrenc** in Dingler's Journ. 169, 21; **Evans** in Dingler's Journ. 167, 342; **Bowditch** in Dingler's Journ. 169, 425; **Letheby** in Dingler's Journ. 177, 130; **Reißig**, Journ. f. Gasbeleuchtung 1865, S. 396; **Markus** in Dingler's Journ. 179, 313; **Pond**, **Richardson** und **Morse** in Deutsch. Industriezeit. 1866, S. 344.

) **Lunge, Die Destillation des Steinkohlentheers 2c., Braunschweig 1867, S. 158.

keit, der Hahn T zum Entleeren. Es würde sehr zweckmäßig sein, an dem Apparate ein Glasrohr anzubringen, welches den Stand der Flüssigkeit nachweisen würde, damit man rechtzeitig von dem Mangel unterrichtet werde. Der Consum an Benzin beträgt nach dem Berichte einer Commission 40 Grm. pr. Cubikmeter. Der Leuchtwerth des gewöhnlichen Steinkohlengases verhält sich zu dem des Gases, welches mit Benzindampf gesättigt ist, wie 100 zu 170; dieses variirt aber natürlich sehr, je nach der Qualität des Gases, indem ein reiches Gas, welches eine genügende Menge Kohlenwasserstoffe enthält, weniger aufnehmen und dadurch seine Leuchtkraft weniger vermehren wird, als ein Gas, welches verhältnißmäßig arm daran ist.

Neuere Versuche haben im Vergleich zum Steinkohlengas ganz günstige Resultate gegeben. Eine Londoner Gascompagnie (Polyt. Centralbl. 1862, S. 93) ließ in der Nähe des Gasbrenners das Leuchtgas durch Steinöl treten und erhielt pro Flamme jährlich eine Ersparung von 20 Schilling zu Gunsten des Steinöls. Neuere Carbonisirungsapparate sind von Brooman, Gloesener und Farrenc, Evans, Bowditch, Letheby, Reißig, Markus, Pond, Richardson und Morse construirt.

2) Leuchtendmachen der Flamme durch Einbringen eines feuerbeständigen Körpers (Platin, Kalk), und zwar

a) Platin. Hierher gehört Gillard's Wasserstoffgasbeleuchtung. Wassergas, durch Ueberleiten von Wasserdampf über Kohlen oder Kohks bereitet (S. 1640), von Kohlensäure und Wasser befreit und von folgender Zusammensetzung nach Verver (S. 1640):

Wasserstoff	94,08
Leichter Kohlenwasserstoff	0,38
Kohlenoxydgas	3,54
Kohlensäure	0,50
Stickstoff	0,12
Wasser	1,02
Verlust	0,36

strömt aus einem Argand'schen Brenner in feinen Strahlen aus, welche darüber befindliche Platinnetze ins Glühen versetzen. Dieses 1850 von Gillard in Passy angewendete Verfahren ist in neuerer Zeit durch Fayes (Dingler's Journ. 158, 259) in Narbonne mit verbesserten Apparaten und bei Anwendung von Kohks eingeführt. Ein Cubikmeter Gas von obiger Zusammensetzung kommt höchstens auf $4\frac{1}{2}$ Centimes zu stehen; man erhält eine beständige und unbewegliche Flamme, die sich vor der unruhigen flackernden Kohlengasflamme auszeichnet.

b) Kalk *). Dieser wird in verbrennendes Knallgas gebracht, wobei derselbe mit blauweißem Lichte sehr intensiv weißglüht (Drummond's Kalklicht S. 410). Mittelst eines Uhrwerkes giebt man dem die Kreide tragenden Stift eine langsame spiralförmige Drehung, weil bei längerer Wirkung der Flamme auf eine Stelle wegen Sinterung der Theilchen die Lichtintensität nachläßt. Debray's Apparat gestattet eine auf- und niedergehende Bewegung des Kalkcylinders und eine vor- und rückwärtsgehende des Gasrohres. Copcutt wendet die Gase unter hohem Druck an. Eine für Leuchtthürme gebräuchliche Lampe ist von Faraday beschrieben worden.

Pohl hat die Leuchtkraft des Kalklichtes im Vergleich zu anderen Lichtstärken ermittelt, eine Stearinsäurekerze als Einheit genommen, und folgende Verhältnißzahlen erhalten: Cassel's Photogenlampe 24, dieselbe mit Sauerstoff angefacht 136,3; Oellampe 11,1, dieselbe mit Sauerstoff angefacht 60,1; Kalklicht aus comprimirtem Sauerstoff und Leuchtgas bei gewöhnlichem Druck 23,4; desgleichen aus Kautschuksäcken ausströmend 488,5; desgleichen unter 3,5 Atmosphären Druck ausströmend 789,7.

IV. Sonstige Beleuchtungsarten.

Hierher gehören die Beleuchtung mit Magnesiumdraht und die galvanische oder elektrische Beleuchtung.

1) Beleuchtung mit Magnesiumdraht. — Eigenschaften des Drahtes *). Wird ein dünner Magnesiumdraht in einer Kerzen- oder Spiritusflamme bis etwas über seinen Schmelzpunkt, welcher etwas höher liegt, als der des Zinks, erhitzt, so entzündet sich derselbe und brennt, am besten wenn man ihn um etwa 45° abwärts geneigt hält, mit einer blendend bläulichweißen Flamme, namentlich im Knallgasstrom. Senkt man drei locker zusammengedrehte feine Drähte angezündet in trocknes Kohlensäuregas, so brennen sie unter stark prasselndem Geräusch fort, in trocknem Sauerstoff aber brennen sie blitzähnlich ab unter Ausstrahlung eines sehr intensiven Lichtes. Das entstandene Licht zeichnet sich vor allen ähnlichen durch seinen Reichthum an chemisch wirkenden violetten und blauen (aktinischen) Strahlen aus, ist deshalb für photographische Zwecke besonders geeignet und steht in dieser Hinsicht dem Sonnenlicht am nächsten. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Roscoe ist die Intensität des Sonnenlichtes etwa 524,7 Mal so groß, als die des Magnesiums, dagegen giebt die Sonne nur 34 Mal mehr chemisch wirkende Strahlen. Trocknes Chlorsilber von dem Lichte bestrahlt, wird nach wenigen Minuten dunkelblau, und ein Gemisch von Chlorgas und Wasserstoff explodirt schnell in der Nähe eines brennenden Magnesiumdrahtes. Ein Draht von $\frac{1}{100}$ Zoll Durchmesser strahlt so viel Licht aus, wie 74 Stearinkerzen, 5 auf 1 Pfd. (in Sauerstoff gleich 120 Kerzen), und

---

*) Copcutt in Dingler's Journ. 156, 187; Debray in Dingler's Journ. 166, 344; Faraday in Dingler's Journ. 175, 83; Pohl in Dingler's Journ. 150.

*) Bunsen im Polyt. Centralbl. 1860, S. 278; Schnauß in Dingler's Journ. 174, 243; Schwarz in Dingler's Journ. 173, 238; Roscoe im Polyt. Centralbl. 1865, S. 342; Frankland im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1490; Schrötter im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1451; White in Dingler's Journ. 178, 324; Rousin und Comaille in Fresenius' Zeitschr. 1867, Bd. 6, S. 100; Wanklyn, Prüfung des Magnesiums in Fresenius' Zeitschr. 5, 229.

dasselbe consumirt 3 Fuß Draht per Minute. Bei einem Preise des Magnesiumdrahtes von 7 Thlr. 3 Sgr. pro Unze, von Stearinkerzen zu 1 Schill. und von 1000 Cubikfuß Leuchtgas zu 4 Schill. 6 P., stellen sich die Kosten bei gleicher Leuchtkraft für diese Stoffe resp. zu 2 Pfd. 12 Schill. 6 P., 1 Pfd. und 1 Schill. 9⁴/₅ P., wonach, so lange das Magnesium nicht billiger herzustellen, das dadurch erzeugte Licht noch sehr theuer ist. Das Magnesiumlicht giebt bei gleicher Leuchtkraft kaum die Hälfte der durch Kerzen erzeugten Hitze, sie ist an 265 Mal geringer als die des Leuchtgases, es entsteht aber als Verbrennungsproduct ein sehr feiner Staub, welcher die Luft eines geschlossenen Raumes bald unerträglich macht. Das Magnesiumlicht läßt alle Farben so erscheinen, wie sie im Sonnenlichte hervortreten, weshalb empfohlen ist, dasselbe in Färbereien, Ausschnitthandlungen und ähnlichen Etablissements zu benutzen, um Abends oder bei trübem Wetter Zweifel in Bezug auf die Farben der Stoffe zu beseitigen (Dingler's Journ. 184, 283).

Die Farbe des Magnesiums liegt zwischen der des Silbers und Zinks; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas spröde, läßt sich aber etwas unter der Rothglühhitze hämmern, schmilzt bei voller Rothgluth, verflüchtigt sich wie Zink, behält in trockner Luft seinen Glanz, läuft aber in feuchter Luft bald an. Man darf den Draht beim Verbrennen mit den Fingern nicht berühren, weil sonst die entstehende Oxydhaut hinderlich ist, welche sich aber mittelst feinen Sandpapieres wegschaffen läßt. Man schützt den Draht vor Oxydation in einem weitmündigen, mit Steinkohlenleuchtgas angefüllten und gut verschlossenen Glas. Der photographische Effect des Magnesiumlichtes steht nach Brothers im genauen Verhältniß zum Gewicht des verbrannten Metalles, indem die zur photographischen Aufnahme erforderliche Zeit von der Dicke des Drahtes und der Anzahl der Drähte abhängt, die verbrannt werden. Diese Zeit läßt sich um die Hälfte verkürzen, wenn man das Gewicht des per Secunde verbrennenden Drahtes verdoppelt.

Darstellung des Magnesiumdrahtes*). Man reducirt das Magnesium aus Doppelsalzen von Chlormagnesium mit Chlorkalium oder Chlornatrium durch Natrium, oder von Fluormagnesium mit Fluornatrium, welche letztere Verbindung entsteht, wenn man das bei Verarbeitung des Kryoliths auf Aluminium (Bd. I. S. 455) als Nebenproduct erfolgende Fluornatrium durch Magnesia statt durch Kalk zersetzt, wo dann neben Natronhydrat $2\,Mg\,Fl + Na\,Fl$ gebildet wird. Reichard hat geschmolzenen Carnallit zur Magnesiumgewinnung vorgeschlagen.

Nach Hoyer erhält man auf ersterem Wege Magnesium, wenn man 42 Thle. kohlensaure Magnesia in Salzsäure löst, 74,6 Thle. Chlorkalium hinzufügt, in einer Porzellanschale zur Trockne dampft und den Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt, wobei die Masse wasserfrei wird, schmilzt und ein Doppelsalz bildet, welches 12 Magnesium, 39 Kalium und 11 Chlor enthält. Man gießt die Schmelze auf eine kalte Eisenplatte aus, bricht die Masse noch heiß in Stücke, bewahrt diese völlig trocken auf, schichtet sie mit 23 Th. Natrium in abwechselnden Lagen in einem Eisentiegel, schließt diesen mit einem Eisendeckel möglichst dicht und versetzt den Inhalt, z. B. in einem Messingschmelzofen, in dunkle Rothgluth, dann, nach begonnener Reaction, rasch in helle Rothgluth. Hierauf wird der Tiegel schnell aus dem Ofen genommen, nach dem Erkalten die Schlacke durch Abschlagen und Auswässern von dem in Kügelchen und feinem Mehlstaub erhaltenen Metall getrennt, dieses bei gelinder Hitze getrocknet und das adhärirende Natrium durch Schmelzen unter einer Decke von reinem Chlormagnesium oder durch Destillation des Magnesiums in einer Wasserstoffatmosphäre getrennt.

Aus dem Metall wird Draht nicht durch Ziehen, sondern dadurch erhalten, daß man dasselbe in einem Stahlkörper bis zum Erweichen erhitzt und mittelst eines Kolbens unter der hydraulischen Presse durch eine feine Oeffnung als Faden hindurchtreibt.

In der Fabrik von J. Solomon in London (22 Red Lion Square) kostet 1 Unze Magnesiumdraht 4 Thlr., also 1 Gramm 4,1 Sgr. Nach einer anderen Angabe kommt das Meter auf 8 bis 9 Sgr.

Anwendung*). Man hat das Magnesiumlicht zur Beleuchtung öffentlicher Plätze, der Gasmikroskope, auf Leuchtthürmen, zur optischen Telegraphie ꝛc. empfohlen, dasselbe wird aber zur Zeit meist nur für photographische Zwecke in solchen Fällen benutzt, wo das Tageslicht ausgeschlossen ist, z. B. in unterirdischen Räumen.

Die dazu angewendeten Lampen (s. Art. Magnesium) sind meist so eingerichtet, daß der in einer Löthrohrflamme aus Leucht- oder Knallgas zum Brennen gebrachte Draht durch ein Uhrwerk von einer Spule abgewickelt und in dem Maße, wie er verbrennt, in die Flamme vorgeschoben wird. Bei den neuerdings in Paris gefertigten Taschenmagnesiumlampen von der Größe einer großen Taschenuhr geschieht das Verschieben des Drahtes statt durch ein Uhrwerk durch die Hand mittelst einer am Rand gekerbten hölzernen Scheibe, durch deren Drehung zwei mit Kautschuk belegte kleine Walzen, zwischen denen der Draht hindurchgeht, in Umdrehung versetzt werden.

Bei neueren Lampen von Larkin läßt man, um das Uhrwerk entbehrlich zu machen, Magnesiumpulver mit dem Fünffachen feinem Quarzsand versetzt aus einem Reservoir in eine metallene Röhre fallen,

*) Tießer in Erdmann's Journ. 90, 50; Jonstadt in Dingler's Journ. 170, 115; 169, 442; Deville und Carron im Chem. Centralbl. 1863, S. 993; Wagner's Jahresber. 1865, S. 1; Hoyer in Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1865, S. 222.

*) Grant in Dingler's Journ. 177, 128; Troost im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1588; Calevaris in Dingler's Journ. 177, 129. — Lampen von Solomon in Dingler's Journ. 178, 288; von Hard in Dingler's Journ. 178, 290; von Grant in Dingler's Journ. 178, 324. — Photographische Lampe in Dingler's Journ. 176, 198; von Larkin in Dingler's Journ. 182, 203. — Taschenmagnesiumlampe in Dingler's Journ. 182, 202. — Neue Magnesiumlampe der American Company zu Boston im Polyt. Centralbl. 1867, S. 737.

durch deren oberes Ende man einen Strom von gewöhnlichem Leuchtgas führt. Pulver und Gasstrom gelangen nach unten und es findet die Entzündung am Ende der Röhre Statt. Die Verbrennung ist äußerst brillant und der Sand fällt in ein untergesetztes Gefäß. Durch einen Hahn an der Zuführungsröhre läßt sich die Thätigkeit der Lampe reguliren. Die Größe des Sandzusatzes richtet sich nach der Stärke des hervorzubringenden Lichtes.

Statt des reinen Magnesiums verwendet Grant Legirungen desselben mit Zink und Strontium; Troost giebt einer Magnesiumzinklegirung den Vorzug. Calevaris bringt Chlormagnesium in eine Flamme von gewöhnlichem Leuchtgas, welches mit einer Luft gespeist wird, welcher 10 Volumprocente Sauerstoff beigemengt werden. Das Chlormagnesium verwandelt sich in schwammige Magnesia, welche ein ausgezeichnetes Licht giebt.

2) Elektrisches Licht*). — Darstellung. Das zu Beleuchtungszwecken angewendete elektrische Licht ist entweder Kohlen- oder Quecksilberlicht.

a) Das Kohlenlicht entsteht dadurch, daß man seltener zwischen zwei Kohlenspitzen den Funken einer Flaschenbatterie hindurchschlagen läßt, als daß man zwei Kohlenspitzen mit den Polen einer starken galvanischen Batterie oder eines Rotationsapparats verbindet, die Spitzen in Berührung bringt, so daß sich der Strom entwickelt, und sie dann allmälig von einander entfernt, wo dann, ohne daß der Strom Unterbrechung erleidet, ein intensiv leuchtender blauweißer Lichtbogen zwischen den Spitzen erscheint, welchen Curlet 1802 zuerst beobachtete und den Davi bei Anwendung einer Batterie von 2000 Elementen bis 7 Zoll lang erhielt. 60 Bunsen'sche Elemente geben schon eine Lichtstärke von 600 Wachskerzen. Da der Uebergang des elektrischen Stromes und somit die Unterhaltung dieses Lichtbogens durch losgerissene übergeführte Kohlentheilchen vermittelt wird, so wird die Entfernung zwischen den Kohlenspitzen immer größer und es bedarf einer allmäligen Wiederannäherung derselben, wenn man einen constanten Lichtbogen erhalten will. Diese Bewegung durch einen passenden Mechanismus wird dadurch erschwert, daß die positive Spitze stärker erglüht als die negative und nahe doppelt so viel verliert, weshalb man sie auch mit einer größeren Geschwindigkeit vorrücken muß.

Die zu diesem Zwecke erfundenen Bewegungseinrichtungen (Regulatoren) durch Federkraft, Gewichte oder hydrostatischen Druck beschränken sich entweder darauf, nur die positive Kohlenspitze vorrücken zu lassen (Apparate von Petrie, Staite, Archereau, Stöhrer), oder besser beide Spitzen entsprechend zu bewegen (elektrische Lampen von Dubosq nach Foucault's Angabe, von Servin, Wartmann, Lantin, Lacassagne, Thiers**) u. A.). Trotz aller dieser Vorrichtungen sind doch die Schwierigkeiten einer gleichmäßigen Beleuchtung noch nicht völlig gehoben.

Während für kürzere Zeit währende Beleuchtungen (z. B. im Theater, für optische Zwecke) die Anwendung einer hinreichenden Anzahl Bunsen'scher Elemente (bis 40 und mehr) genügt, so bedarf es für andauernde Beleuchtung im größeren Maßstabe (auf Leuchtthürmen, in Werkstätten, bei Bauten ꝛc.) zur Erregung der Elektricität mächtiger, durch Dampfmaschinen betriebener elektromagnetischer Apparate (von Clarke, Oerbling, Pixii, Saxton, Stöhrer u. A.). Letztere liefern auf bequemere Weise ein billigeres und constanteres Licht als galvanische Säulen, und haben sich namentlich auf Leuchtthürmen bewährt, wofür besonders die Constructionen von Nollet für die Gesellschaft Alliance in Frankreich (Dingler's Journ. 167, 104) und von Holmes und Warner in England verwendet worden sind.

Von wesentlichem Einflusse auf die Stetigkeit und Helligkeit des Lichtes sind die Kohlenstäbe. Jacquelin's chemisch reine Kohle empfiehlt sich vor anderen Sorten (Bunsen'sche Kohle, Retortengraphit, Casselmann's mit Zinkchlorid getränkte Kohle) durch regelmäßiges ruhiges Fortbrennen und Verbreitung fast doppelter Helligkeit.

b) Beim Quecksilberlicht wird der elektrische Lichtbogen nach Way (Dingler's Journ. 157, 399) (1860) dadurch hergestellt, daß man Quecksilber aus einem trichterförmigen Gefäß durch eine Oeffnung von der Dicke einer höchst feinen Nadelspitze in einer umschließenden Glasröhre in ein etwa $\frac{1}{2}$ Zoll darunter stehendes Glasgefäß fließen läßt und beide Gefäße mit den Polen einer starken Säule verbindet. Das dabei entstehende Licht hat zwar die Uebelstände des Kohlenlichtes, welche durch Verzehrung und verschiedene Qualität der Kohle herbeigeführt werden, nicht, doch ist der Umstand, daß die blauen Strahlen vorwiegen und die rothen zurücktreten, für manche Zwecke störend.

Anwendung. Das elektrische Licht eignet sich besonders zur starken Beleuchtung einer bestimmten Stelle — Verwendung auf den Leuchtthürmen*) bei Dover seit 1859 (Dingler's Journ. 157, 113) und auf Cap de la Hève bei Havre (Bullet de la soc. d'encour. 1863, 496), Beleuchtung der Nachtarbeit bei dem Bau der Docks Napoleon in Rouen während vier Monaten, bei Renovirung der Kathedrale von Notre Dame in Paris mittelst Dubosq'scher Lampen, in Fabrikwerkstätten, für Arbeiten unter Wasser (Dingler's Journ. 177, 36), bei Eisenbahnarbeiten (Dingler's Journ. 182, 17) u. dgl. —, dagegen empfiehlt sich weniger die Anwendung des elektrischen Lichtes zur Beleuchtung von Gesellschaftslocalen und Straßen, weil in letzterem Falle dunkle Schlagschatten mit grellen Lichtern abwechseln würden und die Intensität des Lich-

*) Holmes in Dingler's Journ. 159, 46; Gladstone in Dingler's Journ. 159, 47; Bolley's Beleuchtungswesen 1862, S. 151; Watson im Polyt. Centralbl. 1853, S. 424; 1866, S. 1194.

**) Regulatoren in Dingler's Journ. 163, 268; 166, 24. 26; 180, 37. 73; 179, 429; 178, 200; 182, 202; 180, 434.

*) Anwendung des elektrischen Lichtes auf Leuchtthürmen im Polyt. Centralbl. 1866, S. 1194; Dingler's Journ. 159, 47; für leuchtende Bojen in Dingler's Journ. 184, 485; Fresnel, Mémoire sur un nouveau système d'éclairage des phares, Paris 1822; Instruction sur l'organisation et la surveillance du service des phares et fanaux des côtes de France, Paris 1842; Service des phares lenticulaires, Paris 1835.

tes im quadratischen Verhältniß der Entfernung abnimmt. Wie Heeren nachgewiesen hat, entstehen unübersteigliche Schwierigkeiten, wenn man versucht, eine größere Anzahl elektrischer Lichter durch einen einzigen Apparat zu versorgen. Von Grove ist vorgeschlagen, Steinkohlengruben, in denen schlagende Wetter vorkommen, dadurch mittelst elektrischen Lichtes zu beleuchten, daß man den Strom durch eine Reihe von Platinspiralen leitet, welche in Glaskugeln eingeschlossen und in den Grubenräumen vertheilt sind (Dingler's Journ. 65, 395; 66, 229). Dumas und Benoit (Dingler's Journ. 176, 201; 179, 242) haben eine elektrische Lampe für den Bergbau construirt (S. 1435).

Nach Bunsen erzeugt eine Säule von 48 feiner Elemente in einer Stunde mit 300 Grm. Zink, 456 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 508 Grm. Salpetersäure von 1,306 spec. Gew. einen Lichtbogen, dessen Helligkeit 576 Kerzen entspricht. Becquerel ermittelte den Preis des durch 60 Bunsen'sche Elemente hervorgebrachten Lichtes von der Helligkeit von 350 Kerzen pro Stunde zu $23\frac{1}{2}$ Sgr., von Leuchtgas zu 12,8 Sgr. und von Stearinkerzen zu 4 Thlr. 9 Sgr. Mittelst einer elektromagnetischen Maschine hervorgebrachtes Licht von der Helligkeit von 1300 Kerzen kostete pro Stunde nur 1,6 Sgr. (ohne Anrechnung von Unterhaltungskosten für Apparate ꝛc.).

3) Künstliches Licht*) zu Signalen haben Seyfert, Silas und Ogier mittelst Phosphorwasserstoffs dargestellt, welches auch zur Hervorbringung künstlicher Irrlichter dient, indem man in Stanniol gehülltes und zu einer Kugel geformtes Phosphorcalcium ansticht und in Wasser wirft (Polyt. Centralbl. 1867, S. 536). Für photographische Zwecke empfiehlt sich nach Wulff eine Mischung von 3 Kilogr. Salpeter, 1 Kilogr. Schwefelblumen, 200 Grm. Schwefelantimon und 400 Grm. Realgar, nach Moule 112 Kalisalpeter, 42 Schwefel und 12 Schwefelantimon; nach Böttger durch Aufwerfen von kleinen Stückchen Schwefel auf geschmolzenes chlorsaures Kali, und nach v. Babo durch Verbrennen einer Mischung von Stickstoffoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf, welche aus der Spitze einer Röhre ausströmt und entzündet wird.

*) Silas und Ogier in Dingler's Journ. 157, 108; Moule in Dingler's Journ. 158, 120; Böttger in Dingler's Journ. 158, 120.

V. Photometrie. Allgemeines. Die Photometrie lehrt die Lichtstärke verschiedener Lichtquellen mit einander vergleichen und darnach ihre relative Leuchtkraft (Product aus Lichtstärke und Stoffverbrauch in einer bestimmten Zeit) berechnen. In der Regel wird nämlich mit der photometrischen Prüfung einer Lichtflamme eine experimentelle Messung für genaues Maß der Consumtion an Leuchtmaterial verbunden und dabei eine in ihrer Lichtstärke möglichst constante Lichtquelle angenommen, mit deren Intensität diejenige der zu untersuchenden Lichtflamme verglichen werden kann; sie wird als Lichteinheit angesehen und kann eine beliebige sein, da sich die Lichtstärke einer Flamme stets in der Zahl ausdrücken läßt, welche das Verhältniß zwischen ihrer Intensität und der zur Lichteinheit gewählten Lichtflamme angiebt. Bei verschieden angenommenen Lichteinheiten würden jedoch für vergleichende Werthbestimmung mehrerer Flammen hinsichtlich ihres Lichteffects stets Proportionsrechnungen nöthig sein, die umgangen werden können, wenn für alle photometrischen Untersuchungen eine bestimmte Lichtquelle als Einheit angenommen wird. Die gleichbleibendste Normalflamme giebt Leuchtgas aus einem gut construirten Brenner unter bestimmten Druck-, Verbrauchs- und sonstigen Verhältnissen ausströmend, bei welchen es seinen vollen Werth als leuchtendes Agens erlangt; allein das Leuchtgas steht nicht immer zu Gebote. Man wendet deshalb meist Normalkerzen an, welche jedoch noch größere Schwankungen in der Lichtstärke zulassen, als die früher häufig im Gebrauche befindlichen Carcel'schen Uhrlampen (S. 1427). Diese Schwankungen in der Lichtstärke bei den Kerzen haben ihren Ursprung nach Heeren*) hauptsächlich in der Verschiedenheit des Kerzenmaterials ein und derselben Art, der Natur des Dochtes (dem Rohmaterial dazu, der Art der Flechtung, der Dicke, dem Verhältniß von Dochtstärke zur Dicke der Kerze ꝛc.); der Wandelbarkeit der Kerzenflamme (in Folge der Schnuppenbildung, der verschiedenen Flammenhöhe, des Ueberlaufens am Fuße des Dochtendes ꝛc.); der Undurchsichtigkeit der Flamme, welche nur die Beobachtung des nach einer Seite ausströmenden Lichtes und deshalb die photometrische Vergleichung einer flachen und runden Flamme kaum zuläßt; der verschiedenen Färbung der Flamme, welche irrthümlich auf ungleiche Helligkeiten schließen lassen kann, wo solche in der Wirklichkeit gleich sind. Rechnet man hierzu noch die Unvollkommenheiten der photometrischen Apparate, die Wirkung des von den Wänden des Apparats zurückgeworfenen Lichtes, welchem Einfluß man nach Letheby durch passende Anwendung von Schirmen entgegenwirken kann, so ergiebt sich, daß die photometrischen Beobachtungen leicht nicht unbedeutenden Schwankungen ausgesetzt sein können, welche man dadurch möglichst zu verringern suchen muß, daß die Beobachtungen am Photometer wenigstens von zwei geübten Personen controlirt und wiederholt mit mehreren Kerzen derselben Sorte angestellt werden, um brauchbare Durchschnittszahlen zu erhalten.

Zu Normalkerzen empfehlen sich am besten Wallrath- und Paraffinkerzen mit gedrehtem Docht (weniger gut Wachskerzen mit geflochtenem Docht) von bestimmter Dicke und Länge, deren eine gewisse Zahl, z. B. 6 oder 4, auf das Pfund gehen und von denen stündlich ein gewisses Gewicht verzehrt wird. Man muß einen geflochtenen Docht gerade aufwärts in der Flamme richten und denselben mittelst einer feinen Scheere so beschneiden, daß die Flamme die Höhe von 42 Millim. constant beibehält. Da die Gewichtsmenge des in der Stunde verzehrten Materials wesentlich von dem Ver-

*) Suppl. zu Prechtl's technol. Encyklopädie 1865, Bd. 4, S. 13. 272; Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1861, S. 14; Heeren, Normalmaß für Lichtstärken in Dingler's Journ. 160, 267; Blochmann, Beiträge zur Photometrie in Dingler's Journ. 169, 136. — Photometr. Apparate in Dingler's Journ. 1866, 122; Ueber Photometrie in Fresenius' Zeitschr. 5, 244.

keit, der Hahn T zum Entleeren. Es würde sehr zweckmäßig sein, an dem Apparate ein Glasrohr anzubringen, welches den Stand der Flüssigkeit nachweisen würde, damit man rechtzeitig von dem Mangel unterrichtet werde. Der Consum an Benzin beträgt nach dem Berichte einer Commission 40 Grm. pr. Cubikmeter. Der Leuchtwerth des gewöhnlichen Steinkohlengases verhält sich zu dem des Gases, welches mit Benzindampf gesättigt ist, wie 100 zu 170; dieses variirt aber natürlich sehr, je nach der Qualität des Gases, indem ein reiches Gas, welches eine genügende Menge Kohlenwasserstoffe enthält, weniger aufnehmen und dadurch seine Leuchtkraft weniger vermehren wird, als ein Gas, welches verhältnißmäßig arm daran ist.

Neuere Versuche haben im Vergleich zum Steinkohlengas ganz günstige Resultate gegeben. Eine Londoner Gascompagnie (Polyt. Centralbl. 1862, S. 93) ließ in der Nähe des Gasbrenners das Leuchtgas durch Steinöl treten und erhielt pro Flamme jährlich eine Ersparung von 20 Schilling zu Gunsten des Steinöls. Neuere Carbonisirungsapparate sind von Brooman, Gloesener und Farrenc, Evans, Bowditch, Letheby, Reißig, Markus, Pond, Richardson und Morse construirt.

2) Leuchtendmachen der Flamme durch Einbringen eines feuerbeständigen Körpers (Platin, Kalk), und zwar

a) Platin. Hierher gehört Gillard's Wasserstoffgasbeleuchtung. Wassergas, durch Ueberleiten von Wasserdampf über Kohlen oder Kohks bereitet (S. 1640), von Kohlensäure und Wasser befreit und von folgender Zusammensetzung nach Verver (S. 1640):

Wasserstoff	94,08
Leichter Kohlenwasserstoff	0,38
Kohlenoxydgas	3,54
Kohlensäure	0,50
Stickstoff	0,12
Wasser	1,02
Verlust	0,36

strömt aus einem Argand'schen Brenner in feinen Strahlen aus, welche darüber befindliche Platinnetze ins Glühen versetzen. Dieses 1850 von Gillard in Passy angewendete Verfahren ist in neuerer Zeit durch Fayes (Dingler's Journ. 158, 259) in Narbonne mit verbesserten Apparaten und bei Anwendung von Kohks eingeführt. Ein Cubikmeter Gas von obiger Zusammensetzung kommt höchstens auf $4\frac{1}{2}$ Centimes zu stehen; man erhält eine beständige und unbewegliche Flamme, die sich vor der unruhigen flackernden Kohlengasflamme auszeichnet.

b) Kalk *). Dieser wird in verbrennendes Knallgas gebracht, wobei derselbe mit blauweißem Lichte sehr intensiv weißglüht (Drummond's Kalklicht S. 410). Mittelst eines Uhrwerkes giebt man dem die Kreide tragenden Stift eine langsame spiralförmige Drehung, weil bei längerer Wirkung der Flamme auf eine Stelle wegen Sinterung der Theilchen die Lichtintensität nachläßt. Debray's Apparat gestattet eine auf- und niedergehende Bewegung des Kalkcylinders und eine vor- und rückwärtsgehende des Gasrohres. Copcutt wendet die Gase unter hohem Druck an. Eine für Leuchtthürme gebräuchliche Lampe ist von Faraday beschrieben worden.

Pohl hat die Leuchtkraft des Kalklichtes im Vergleich zu anderen Lichtstärken ermittelt, eine Stearinsäurekerze als Einheit genommen, und folgende Verhältnißzahlen erhalten: Cassel's Photogenlampe 24, dieselbe mit Sauerstoff angefacht 136,3; Oellampe 11,1, dieselbe mit Sauerstoff angefacht 60,1; Kalklicht aus comprimirtem Sauerstoff und Leuchtgas bei gewöhnlichem Druck 23,4; desgleichen aus Kautschuksäcken ausströmend 488,5; desgleichen unter 3,5 Atmosphären Druck ausströmend 789,7.

*) Copcutt in Dingler's Journ. 156, 187; Debray in Dingler's Journ. 166, 344; Faraday in Dingler's Journ. 175, 83; Pohl in Dingler's Journ. 161, 450.

IV. Sonstige Beleuchtungsarten.

Hierher gehören die Beleuchtung mit Magnesiumdraht und die galvanische oder elektrische Beleuchtung.

1) Beleuchtung mit Magnesiumdraht. — Eigenschaften des Drahtes *). Wird ein dünner Magnesiumdraht in einer Kerzen- oder Spiritusflamme bis etwas über seinen Schmelzpunkt, welcher etwas höher liegt, als der des Zinks, erhitzt, so entzündet sich derselbe und brennt, am besten wenn man ihn um etwa 45° abwärts geneigt hält, mit einer blendend bläulichweißen Flamme, namentlich im Knallgasstrom. Senkt man drei locker zusammengedrehte feine Drähte angezündet in trocknes Kohlensäuregas, so brennen sie unter stark prasselndem Geräusch fort, in trocknem Sauerstoff aber brennen sie blitzähnlich ab unter Ausstrahlung eines sehr intensiven Lichtes. Das entstandene Licht zeichnet sich vor allen ähnlichen durch seinen Reichthum an chemisch wirkenden violetten und blauen (aktinischen) Strahlen aus, ist deshalb für photographische Zwecke besonders geeignet und steht in dieser Hinsicht dem Sonnenlicht am nächsten. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Roscoe ist die Intensität des Sonnenlichtes etwa 524,7 Mal so groß, als die des Magnesiums, dagegen giebt die Sonne nur 34 Mal mehr chemisch wirkende Strahlen. Trocknes Chlorsilber von dem Lichte bestrahlt, wird nach wenigen Minuten dunkelblau, und ein Gemisch von Chlorgas und Wasserstoff explodirt schnell in der Nähe eines brennenden Magnesiumdrahtes. Ein Draht von $\frac{1}{100}$ Zoll Durchmesser strahlt so viel Licht aus, wie 74 Stearinkerzen, 5 auf 1 Pfd. (in Sauerstoff gleich 120 Kerzen), und

*) Bunsen im Polyt. Centralbl. 1860, S. 278; Schnauß in Dingler's Journ. 174, 243; Schwarz in Dingler's Journ. 173, 238; Roscoe im Polyt. Centralbl. 1865, S. 342; Frankland im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1490; Schrötter im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1451; White in Dingler's Journ. 178, 324; Roussin und Comaille in Fresenius' Zeitschr. 1867, Bd. 6, S. 100; Wanklyn, Prüfung des Magnesiums in Fresenius' Zeitschr. 5, 229.

dasselbe consumirt 3 Fuß Draht per Minute. Bei einem Preise des Magnesiumdrahtes von 7 Thlr. 3 Sgr. pro Unze, von Stearinkerzen zu 1 Schill. und von 1000 Cubikfuß Leuchtgas zu 4 Schill. 6 P., stellen sich die Kosten bei gleicher Leuchtkraft für diese Stoffe resp. zu 2 Pfd. 12 Schill. 6 P., 1 Pfd. und 1 Schill. 9⁴/₅ P., wonach, so lange das Magnesium nicht billiger herzustellen, das dadurch erzeugte Licht noch sehr theuer ist. Das Magnesiumlicht giebt bei gleicher Leuchtkraft kaum die Hälfte der durch Kerzen erzeugten Hitze, sie ist an 265 Mal geringer als die des Leuchtgases, es entsteht aber als Verbrennungsproduct ein sehr feiner Staub, welcher die Luft eines geschlossenen Raumes bald unerträglich macht. Das Magnesiumlicht läßt alle Farben so erscheinen, wie sie im Sonnenlichte hervortreten, weshalb empfohlen ist, dasselbe in Färbereien, Ausschnitthandlungen und ähnlichen Etablissements zu benutzen, um Abends oder bei trübem Wetter Zweifel in Bezug auf die Farben der Stoffe zu beseitigen (Dingler's Journ. 184, 283).

Die Farbe des Magnesiums liegt zwischen der des Silbers und Zinks; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas spröde, läßt sich aber etwas unter der Rothglühhitze hämmern, schmilzt bei voller Rothgluth, verflüchtigt sich wie Zink, behält in trockner Luft seinen Glanz, läuft aber in feuchter Luft bald an. Man darf den Draht beim Verbrennen mit den Fingern nicht berühren, weil sonst die entstehende Oxydhaut hinderlich ist, welche sich aber mittelst feinen Sandpapieres wegschaffen läßt. Man schützt den Draht vor Oxydation in einem weitmündigen, mit Steinkohlenleuchtgas angefüllten und gut verschlossenen Glas. Der photographische Effect des Magnesiumlichtes steht nach Brothers im genauen Verhältniß zum Gewicht des verbrannten Metalles, indem die zur photographischen Aufnahme erforderliche Zeit von der Dicke des Drahtes und der Anzahl der Drähte abhängt, die verbrannt werden. Diese Zeit läßt sich um die Hälfte verkürzen, wenn man das Gewicht des per Secunde verbrennenden Drahtes verdoppelt.

Darstellung des Magnesiumdrahtes*). Man reducirt das Magnesium aus Doppelsalzen von Chlormagnesium mit Chlorkalium oder Chlornatrium durch Natrium, oder von Fluormagnesium mit Fluornatrium, welche letztere Verbindung entsteht, wenn man das bei Verarbeitung des Kryoliths auf Aluminium (Bd. I. S. 455) als Nebenproduct erfolgende Fluornatrium durch Magnesia statt durch Kalk zersetzt, wo dann neben Natronhydrat $2\,Mg\,Fl + Na\,Fl$ gebildet wird. Reichard hat geschmolzenen Carnallit zur Magnesiumgewinnung vorgeschlagen.

Nach Hoyer erhält man auf ersterem Wege Magnesium, wenn man 42 Thle. kohlensaure Magnesia in Salzsäure löst, 74,6 Thle. Chlorkalium hinzufügt, in einer Porzellanschale zur Trockne dampft und den Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt, wobei die Masse wasserfrei wird, schmilzt und ein Doppelsalz bildet, welches 12 Magnesium, 39 Kalium und 11 Chlor enthält. Man gießt die Schmelze auf eine kalte Eisenplatte aus, bricht die Masse noch heiß in Stücke, bewahrt diese völlig trocken auf, schichtet sie mit 23 Th. Natrium in abwechselnden Lagen in einem Eisentiegel, schließt diesen mit einem Eisendeckel möglichst dicht und versetzt den Inhalt, z. B. in einem Messingschmelzofen, in dunkle Rothgluth, dann, nach begonnener Reaction, rasch in helle Rothgluth. Hierauf wird der Tiegel schnell aus dem Ofen genommen, nach dem Erkalten die Schlacke durch Abschlagen und Auswässern von dem in Kügelchen und feinem Mehlstaub erhaltenen Metall getrennt, dieses bei gelinder Hitze getrocknet und das adhärirende Natrium durch Schmelzen unter einer Decke von reinem Chlormagnesium oder durch Destillation des Magnesiums in einer Wasserstoffatmosphäre getrennt.

Aus dem Metall wird Draht nicht durch Ziehen, sondern dadurch erhalten, daß man dasselbe in einem Stahlkörper bis zum Erweichen erhitzt und mittelst eines Kolbens unter der hydraulischen Presse durch eine feine Oeffnung als Faden hindurchtreibt.

In der Fabrik von J. Solomon in London (22 Red Lion Square) kostet 1 Unze Magnesiumdraht 4 Thlr., also 1 Gramm 4,1 Sgr. Nach einer anderen Angabe kommt das Meter auf 8 bis 9 Sgr.

Anwendung*). Man hat das Magnesiumlicht zur Beleuchtung öffentlicher Plätze, der Gasmikroskope, auf Leuchtthürmen, zur optischen Telegraphie rc. empfohlen, dasselbe wird aber zur Zeit meist nur für photographische Zwecke in solchen Fällen benutzt, wo das Tageslicht ausgeschlossen ist, z. B. in unterirdischen Räumen.

Die dazu angewendeten Lampen (s. Art. Magnesium) sind meist so eingerichtet, daß der in einer Löthrohrflamme aus Leucht- oder Knallgas zum Brennen gebrachte Draht durch ein Uhrwerk von einer Spule abgewickelt und in dem Maße, wie er verbrennt, in die Flamme vorgeschoben wird. Bei den neuerdings in Paris gefertigten Taschenmagnesiumlampen von der Größe einer großen Taschenuhr geschieht das Verschieben des Drahtes statt durch ein Uhrwerk durch die Hand mittelst einer am Rand gekerbten hölzernen Scheibe, durch deren Drehung zwei mit Kautschuk belegte kleine Walzen, zwischen denen der Draht hindurchgeht, in Umdrehung versetzt werden.

Bei neueren Lampen von Larkin läßt man, um das Uhrwerk entbehrlich zu machen, Magnesiumpulver mit dem Fünffachen feinem Quarzsand versetzt aus einem Reservoir in eine metallene Röhre fallen,

*) Tießer in Erdmann's Journ. 90, 50; Jonstadt in Dingler's Journ. 170, 115; 169, 442; Deville und Carron im Chem. Centralbl. 1863, S. 993; Wagner's Jahresber. 1865, S. 1; Hoyer in Mittheil. d. Hannov. Gew.-Ver. 1865, S. 222.

*) Grant in Dingler's Journ. 177, 128; Troost im Polyt. Centralbl. 1865, S. 1588; Calevaris in Dingler's Journ. 177, 129. — Lampen von Solomon in Dingler's Journ. 178, 288; von Hard in Dingler's Journ. 178, 290; von Grant in Dingler's Journ. 178, 324. — Photographische Lampe in Dingler's Journ. 176, 198; von Larkin in Dingler's Journ. 182, 203. — Taschenmagnesiumlampe in Dingler's Journ. 182, 202. — Neue Magnesiumlampe der American Company zu Boston im Polyt. Centralbl. 1867, S. 737.

hältniß der Dicke des Dochtes zum Querschnitt der Kerze abhängt, so werden darauf bezügliche Angaben die Resultate sicherer machen.

Die englische Normalwallrathkerze, wovon 6 Stück auf 1 Pfd. gehen, verzehrt bei einer Flammenhöhe von 41,3 Millimeter stündlich 7,2 Grm. Wallrath. Karmarsch und Heeren nehmen als Lichteinheit die Helligkeit einer wohlgeputzten Talgkerze (6 aufs Pfund) an, welche stündlich 8,042 Grm. Talg consumirt. Andere verwenden Wachskerzen, 6 aufs Pfund, mit stündlich 9,252 Grm. Verbrauch. Heeren fand, daß eine englische Normalwallrathkerze und eine deutsche Stearinkerze, 6 aufs Pfund, nahe dieselbe Helligkeit gaben, erstere aber stündlich 8,30, letztere 10,88 Grm. consumirte.

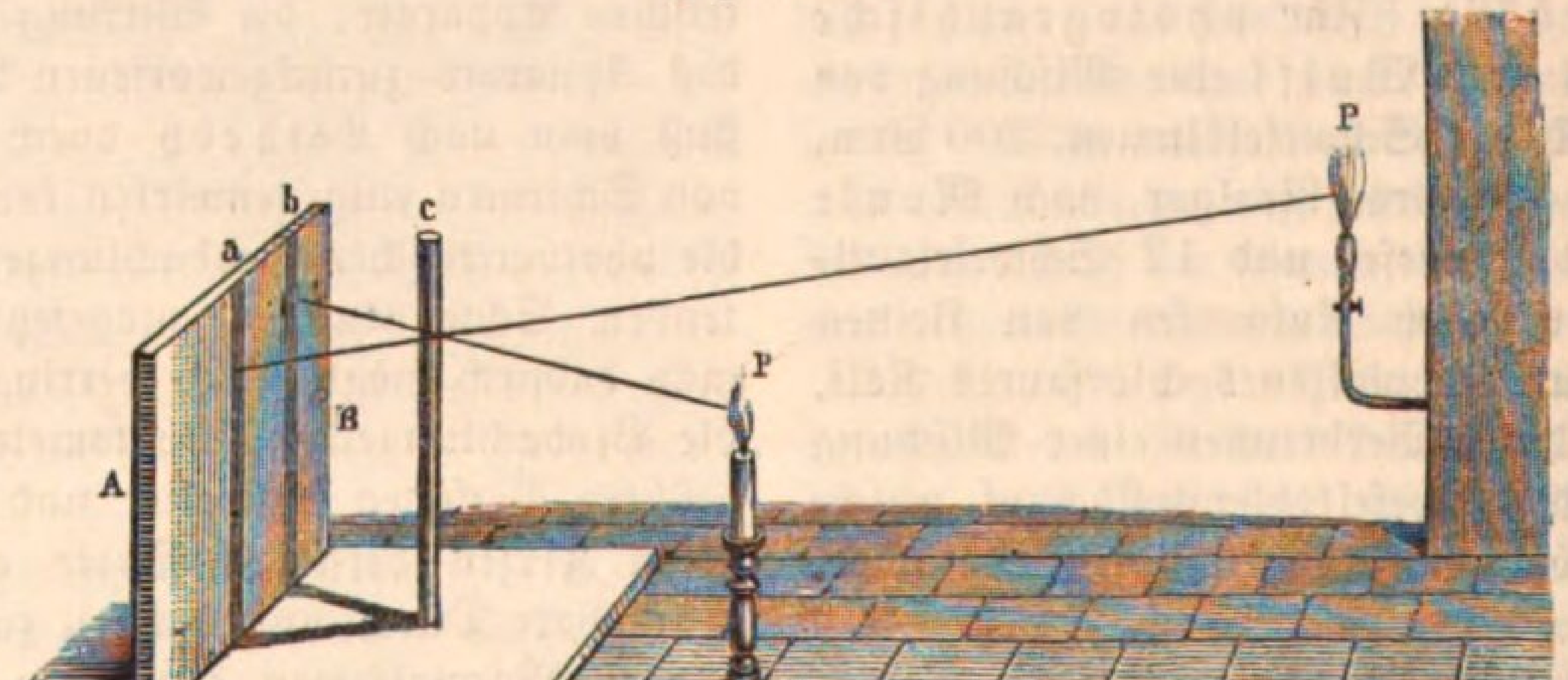
Photometrische Messungen zur Bestimmung der Lichtstärke. Diese gründen sich auf die Beobachtung, daß die Intensität einer Lichtflamme in dem Verhältnisse abnimmt, in welchem das Quadrat ihrer Entfernung wächst; der Beweis für die Geltung dieses Satzes liegt zunächst in der Erscheinung, daß die Oberfläche einer Hohlkugel ohne Rücksicht auf ihren Halbmesser alles von ihrem Mittelpunkte ausgehende Licht auffängt; die Oberflächen der Kugeln verhalten sich nun aber wie die Quadrate ihrer Halbmesser, d. h. wenn sich die Halbmesser der Kugeln wie 1 : 2 : 3 verhalten, so verhalten sich ihre Oberflächen wie 1 : 4 : 9; befindet sich daher eine Lichtflamme im Mittelpunkte einer Kugel von 2 Mal oder 3 Mal so großem Halbmesser, so muß sich dieselbe Lichtmenge über eine 4 Mal oder 9 Mal so große Oberfläche verbreiten und die Intensität der Erleuchtung wird daher 4 Mal oder 9 Mal schwächer sein, wenn sich die erleuchteten Flächen in einer 2 Mal oder 3 Mal so großen Entfernung vom leuchtenden Punkte befinden. Die Intensität des Lichtes nimmt hiernach im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Entfernung ab.

Die zu photometrischen Messungen angewendeten Vorrichtungen und Apparate, Photometer, müssen so construirt sein, daß sie die Lichtstärke sowohl der zu prüfenden, als der zur Einheit angenommenen Lichtflamme zu gleicher Zeit an einem Punkte anzeigen, von dem man die Entfernung beider Lichtquellen leicht messen kann. Das Auge ist nur wenig geeignet zu einer genauen Schätzung des Verhältnisses ungleicher Lichtstärken; es vermag viel besser zu beurtheilen, ob zwei unmittelbar neben einander liegende gleichartige Flächen gleich stark beleuchtet sind oder nicht, wenigstens dann, wenn beide Lichtquellen gleiche Färbung haben. Auf diese Erfahrung gründet sich die Anwendung

a) des Rumford'schen Photometers, welches besonders für praktische Zwecke brauchbar ist und auf der Herstellung gleich intensiver Schatten von zwei mit einander zu vergleichenden Lichtquellen beruht, aus deren verschiedener Entfernung vom den Schatten tragenden Gegenstande sich das gegenseitige Verhältniß ihrer Lichtstärke ergiebt.

Vor einer weißen Wand oder vor einem mit weißem Papier überzogenen vertical stehenden Brette AB in Fig. 1268 wird in einiger Entfernung ein undurchsichtiges Stäbchen c aufgestellt und vor diesem etwas seitwärts in einer Entfernung von etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß eine unter den günstigsten Umständen brennende Gasflamme, und zwar so, daß durch ihr Licht das vor der weißen Wand stehende Stäbchen auf diese einen Schatten a wirft. Hierauf wird die zur Vergleichung als Lichteinheit dienende brennende Spermacetikerze so in der entgegengesetzten Richtung seitwärts vor das Stäbchen gestellt, daß auch durch ihr Licht ein Schatten b auf die weiße Wand neben dem Schatten a fällt und beide Schatten gleich dunkel erscheinen. Man hat noch dafür zu sorgen, daß die Strahlen beider Lichtquellen unter gleichem Winkel auf die weiße Fläche fallen, da bei einerlei Stärke der Flamme und der nämlichen Entfernung die Stärke der Beleuchtung etwas von der senkrechten bis zur streifenden Einfallsebene der Lichtstrahlen abnimmt.

Fig. 1268.



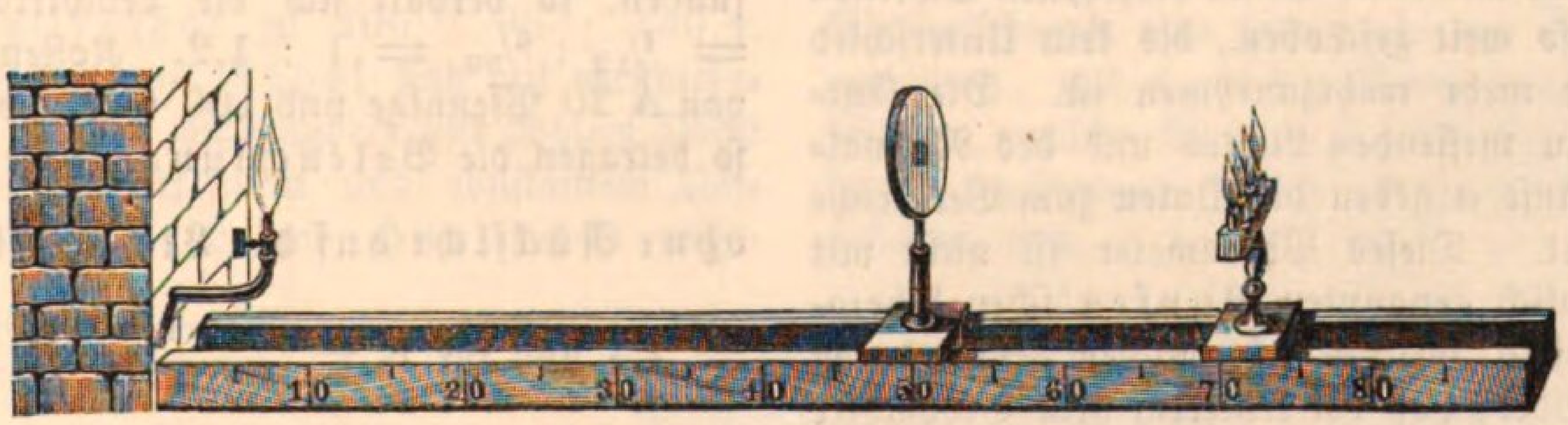
Die Gleichheit der Lichtmengen, welche die Flammen geben, zeigen sich durch die vollkommen gleiche Dichtigkeit der beiden Schatten, welche sich an der weißen Fläche zeigen; denn weil jeder Schatten von den Strahlen der entgegengesetzten Lichtflamme erhellt wird, muß bei einer Flamme, die mehr Licht als die andere giebt, der Schatten, den sie verursacht, heller und also weniger dunkel sein als der, welcher von der schwächeren Lichtflamme entstanden ist. Der Schatten b ist nur durch das Gaslicht P, der Schatten a dagegen nur von der Kerzenflamme p erleuchtet; wären die Licht-

flammen gleich, so würden die beiden Schatten gleich dunkel erscheinen, wenn sich Kerze und Gaslicht in gleicher Entfernung vom Stäbchen befinden; nun leuchtet aber das Gaslicht P stärker: bei gleicher Entfernung der Kerze und des Gaslichtes wird der Schatten a dunkler erscheinen als b, und um beide gleich zu machen, muß man P weiter vom Stäbchen entfernen. Die Lichtstärke der Gasflamme läßt sich leicht hieraus berechnen, denn sie verhält sich wie das Quadrat ihrer Entfernung von der Papierwand; man hat dabei die Entfernung der Lichtflammen in der Richtung zu messen, wie sie sich aus der Stellung der Flamme zu ihrem erzeugten Schatten ergiebt und in Fig. 1268 durch Linien bezeichnet ist. Ist das Gaslicht P 3 Mal oder 4 Mal so weit von derselben entfernt, als die Spermacetikerze, so wäre die Lichtintensität der Gasflamme 9 Mal oder 16 Mal so groß, als die der Spermacetikerzen: das Gaslicht besitzt den Leuchtwerth von 9 oder 16 Spermacetikerzen.

b) Andere photometrische Methoden gründen sich darauf, daß durch ungleiche Durchsichtigkeit eines die Lichtflamme umgebenden Stoffes kleine Unterschiede der Beleuchtung entstehen können, die bei einem gewissen Grade intensiver Beleuchtung für die Wahrnehmung verschwinden. Hat man der Fläche, worauf ein kleiner, aber unveränderlicher Helligkeitsunterschied bemerkbar ist, zwei Lichtflammen nach einander so weit genähert, bis jener Unterschied verschwindet, so verhalten sich die Intensitäten dieser Flammen wie die Quadrate ihrer Abstände von der Fläche. Hiernach hat Bunsen zuerst für photometrische Messungen einen in seiner Mitte mit einem Fettfleck versehenen Papierschirm angewendet, der am zweckmäßigsten in verticaler Stellung auf einem Schieber befestigt ist, welcher in einer auf der Seite eingetheilten Rinne sich beliebig verschieben läßt. Stellt man auf die Rinne vor den Schirm eine als Einheit angenommene Lichtflamme, z. B. eine Spermacetikerze, hinter den Schirm aber die zu messende Gasflamme, so wird der Fettfleck des Papierschirms hell auf dunklem Grunde erscheinen, wenn der Schirm stärker von hinten, dagegen dunkel auf hellem Grunde, wenn er von vorn stärker erleuchtet ist; wird aber der Schirm von vorn und hinten gleich stark erleuchtet, so wird der Fleck unsichtbar.

Die gleiche Erleuchtung des Papierschirmes mit ungleichen Lichtflammen kann durch deren verschiedene Stellung erreicht werden und leicht läßt sich dann wie oben aus der z. B. 3 Mal größeren Entfernung der Gasflamme wie der Spermacetikerze vom Papierschirme berechnen, daß die Gasflamme die Lichtstärke von 9 Spermacetikerzen besitzt. Die bei ungleicher Dicke der Kerze und des Dochtes, sowie der Länge des verkohlten Dochtes nicht zu vermeidenden Verschiedenheiten in der Lichtintensität einer einzelnen Kerze lassen sich auf ein sehr geringes Maß beschränken, wenn zur Vergleichung der Gasflamme statt einer Kerze mehrere verwendet werden. Sind wie in Fig. 1269 vier angezündete Spermacetikerzen mit der Gasflamme verglichen und so

Fig. 1269.



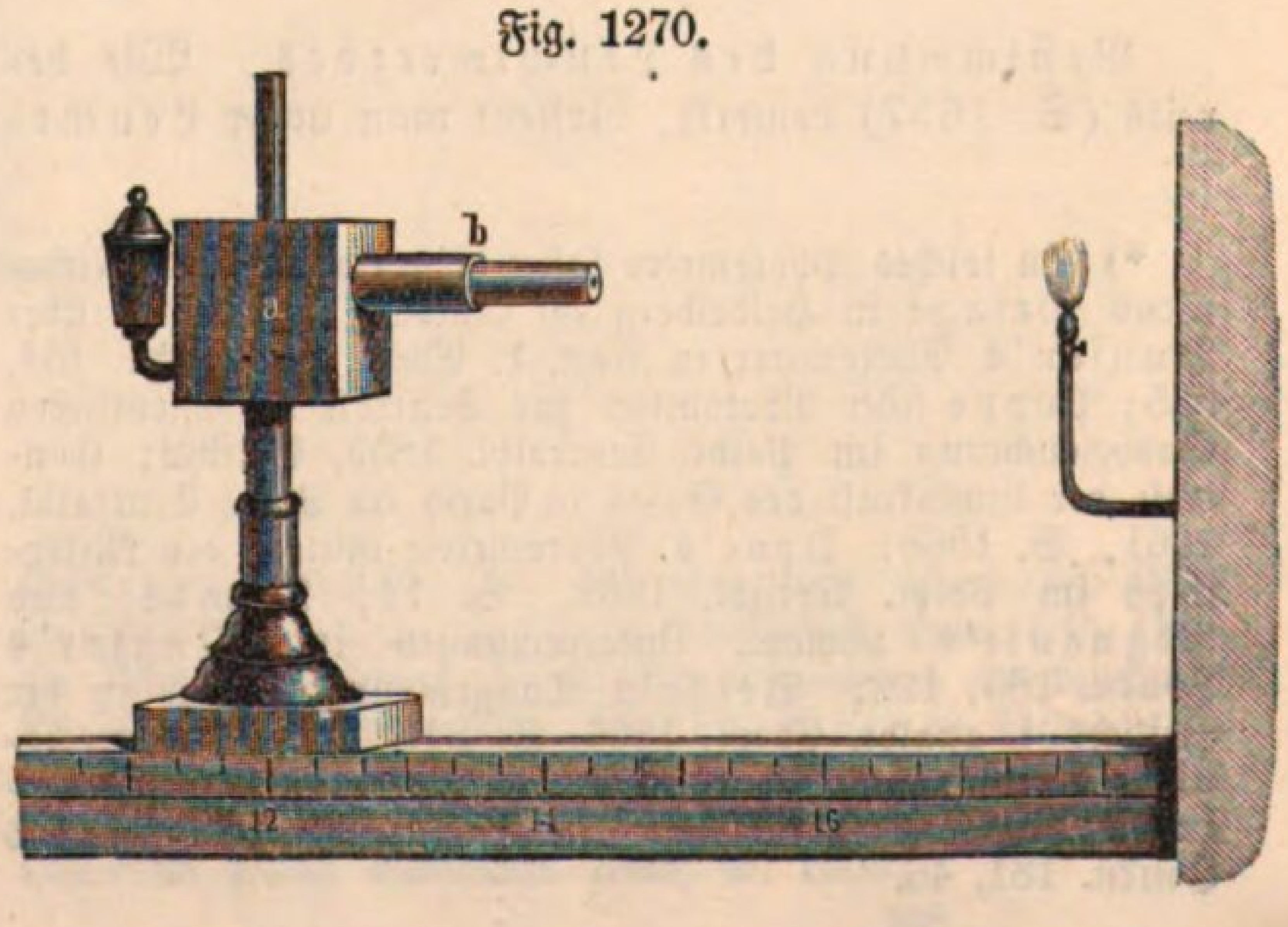
gestellt, daß der Fettfleck des Papierschirmes unsichtbar geworden ist, so wird, wenn wie in Fig. 1268 die Gasflamme 2 Mal so weit vom Papierschirm als die 4 zusammengestellten Spermacetikerzen entfernt ist, die Lichtstärke der Gasflamme $2 \times 2 \times 4 = 16$ Mal größer als die einer Kerze sein.

Buchner (Dingler's Journ. 173, 443) hat an dem Bunsen'schen Photometer eine Schnellwage angebracht, mittelst welcher jederzeit der Verbrauch der Normalkerze gefunden werden kann.

In der ursprünglichen Gestalt des Bunsen'schen Photometers ist eine Lampe die Lichtquelle, mit deren Flamme alle übrigen verglichen werden; diese befindet sich in einem inwendig geschwärzten Blechkasten a, Fig. 1270, der mit einem Auszugsrohre b versehen und dessen äußere Oeffnung durch eine Papierscheibe verschlossen ist, welche in ihrer Mitte einen kleinen Fleck von Fett oder Stearin hat.

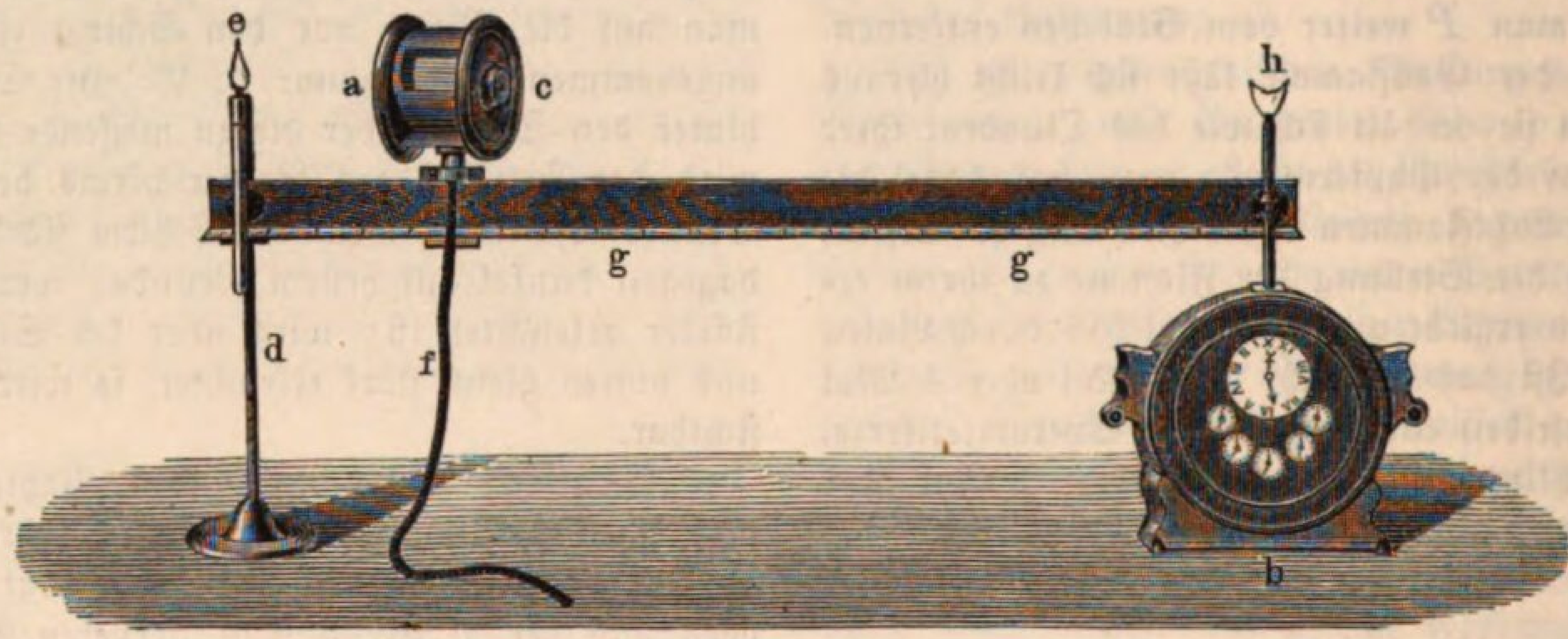
Wird der Photometerkasten der zu prüfenden Lichtflamme so weit genähert, daß man den centralen Fleck nicht mehr vom Grunde unterscheidet, so ergiebt sich das Verhältniß der Leuchtkraft der beiden Lichtflammen leicht aus den gemessenen Entfernungen derselben von der Papierscheibe.

Fig. 1270.



Bei der neuesten Construction des Bunsen'schen Photometers (Fig. 1271) zur Messung von Leuchtgas*) hat ein verschließbares Gehäuse *a*, dessen eine Seite *c* mit einer Papierscheibe versehen ist, welche bis auf einen in der Mitte befindlichen Kreis mit Stearinsäure getränkt worden. Das Gehäuse *a* läßt

Fig. 1271



sich in horizontaler Richtung drehen und enthält im Innern ein durch den Schlauch *f* gespeistes Gaslicht. *e* das Normallicht. Bei einer anzustellenden Messung läßt man das Normallicht etwa 10 Minuten lang brennen, bis dasselbe die normale Flammenhöhe erreicht hat, dreht in gewisser Entfernung der Kapsel *a* von *e* dem Normallichte die Papierseite *c* zu und regulirt das in dem Gehäuse befindliche Gaslicht mittelst Quetschhahns am Schlauch *f* so, daß der mit Stearin nicht getränkte Theil keinen Unterschied mit dem getränkten wahrnehmen läßt. Hierauf wird das Gehäuse *a* um 180° gedreht und auf dem mit einer Scala versehenen Schlitten zum Gaslicht *h* so weit geschoben, bis kein Unterschied der Papierscheibe mehr wahrzunehmen ist. Die Entfernungen des zu messenden Lichtes und des Normallichtes vom Gehäuse *a* geben die Daten zum Vergleiche der Lichtintensität. Dieses Photometer ist nicht mit dem englischen falsch genannten Bunsen'schen Photometer zu verwechseln, welches sich von dem beschriebenen dadurch unterscheidet, daß bei letzterem dem Beobachter stets eine und dieselbe Seite des mit Stearin getränkten Papiers zugewendet ist und deshalb sowohl verschieden gefärbte Lichtquellen, als auch ein ungleiches Tränken des Papiers keine Fehler bei den Messungen verursachen kann.

Bestimmung des Leuchtwerthes. Wie bereits (S. 1657) bemerkt, versteht man unter **Leuchtkraft** das Product aus Lichtintensität (H) und Materialverbrauch (G). Die Leuchtkraft (L) steht im geraden Verhältniß zur Lichtstärke (H), dagegen im umgekehrten zum Stoffverbrauch, es ist also $L = \frac{H}{G}$. Bezieht man die Leuchtkraft (die auf gleichen Verbrauch zurückgeführte Lichtstärke) auf gleiche Kosten, so erhält man den **Leuchtwerth**.

Hat man z. B. für zwei Beleuchtungsmaterialien A und B die Intensität H zu 1 und 3 und den Consum G in einer Stunde zu 12 und 30 Grm. gefunden, so verhält sich die Leuchtkraft L von A : B $= \frac{1}{12} : \frac{3}{30} = 1 : 1{,}2$. Kosten nun 100 Grm. von A 20 Pfennige und 100 Grm. von B 15 Pfennige, so betragen die **Beleuchtungskosten pro Stunde ohne Rücksicht auf die Lichtstärke** für A $\frac{20 . 12}{100} = 2{,}4$ und für B $= \frac{30 . 15}{100} = 4{,}5$ Pfennige.

Um die **Beleuchtungskosten auf gleiche Lichteffecte zurückzuführen**, braucht man die vorher erhaltenen Zahlen nur durch die Lichtstärken zu dividiren und erhält dann für A $= \frac{2{,}4}{1} = 2{,}4$, für B $\frac{4{,}5}{1{,}2} = 3{,}75$ Pfennige.

Da die bei gleichen Kosten hervorgebrachten Lichtmengen, also der **Leuchtwerth**, sich umgekehrt verhalten, wie die Beleuchtungskosten bei gleichen Effecten, so ist der Leuchtwerth für B, wenn man den für A = 1 setzt, 2,4 : 3,75 = x : 1 und x = 0,64 Pfennige.

Beispiele für die Leuchtkraft verschiedener Leuchtmaterialien*).

1) **Kerzen.** Unter Zugrundelegung der Zahl 100 für das Wachs hat **Karmarsch** aus einer großen

*) Ein solches Photometer kostet beim Universitäts-Mechanicus **Desaga** in Heidelberg 30 Gulden. — **Bohn** über **Bunsen's** Photometer in Ann. d. Chem. u. Pharm. 151, 335; **Poppe** über Photometer zur Controle der öffentlichen Gasbeleuchtung im Polyt. Centralbl. 1859, S. 662; Controle der Leuchtkraft des Gases in Paris im Polyt. Centralbl. 1861, S. 1568; **Dove's** Photometrie mittelst des Mikroskops im Polyt. Notizbl. 1862, S. 14; **Dumas'** und **Regnault's** photom. Untersuchungen in **Dingler's** Journ. 180, 122; **Bothe's** Tangentenphotometer in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 244; Ueber das mechanische Aequivalent des Lichtes von **Thomsen** in **Dingler's** Journ. 178, 60 und von **Farmer** in **Dingler's** Journ. 181, 46.

*) **Karmarsch** in **Dingler's** Journ. 158, 190 und Suppl. zu **Prechtl's** techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 42; **Kohlmann** in **Dingler's** Journ. 138, 243; **Karsten**

Anzahl von Beobachtungen nachstehende Hauptdurchschnittszahlen erhalten:

Paraffin	148,6
Wallrath	116,1
Wachs	100,0
Stearinsäure	97,9
Talg	90,5

Die drei letzteren Stoffe haben eine nicht sehr abweichende Leuchtkraft, was mit ihrer nicht sehr differirenden chemischen Zusammensetzung im Einklang steht (C = 77 bis 79, H = 12 bis 13, O = 8 bis 12). Auffallend ist, daß Wallrath bei stärkerer Leuchtkraft eine ähnliche Zusammensetzung wie die vorhergehenden hat (78,8 C, 13,1 H, 8,1 O), während dagegen die höhere Leuchtkraft des Paraffins eine Folge seines größeren Kohlenstoff- und des fehlenden Sauerstoffgehalts ist (85,7 C, 14,3 H).

Bolley giebt folgende Verhältnißzahlen an:

	Leuchtstoffverbrauch in einer Stunde. G.	Lichtstärke. H.	Leuchtkraft. $\frac{H}{G}$.
Wachs	9,03 Grm.	100,0	100
Stearin	9,94 „	95,5	84,1
Wallrath	8,87 „	108,3	108,2
Talg	8,87 „	90,2	90,0
Paraffin, geringeres	8,50 „	80,5	83,8
„ bestes	5,84 „	81,7	123,8

2) Flüssige Beleuchtungsstoffe, und zwar:

a) Nicht flüchtige Oele und Fette. Ure bestimmte die Leuchtkraft von Olivenöl, Südseethran und Wallrathöl zu 100 : 96 : 150,4. Umfangreiche Versuche mit Rüböl sind mit verschiedenen Lampen mit flachem, halbrundem und hohlem Docht bei sinkendem, intermittirendem und constantem Oelniveau von Karmarsch und Heeren*) angestellt, aus deren Resultaten wichtige Schlüsse gezogen worden.

Für Lichtstärke und Leuchtkraft, Wachs = 100 gesetzt, ergiebt sich für Rüböl nach Bolley:

	Verbrauch in einer Stunde.	Lichtstärke.	Leuchtkraft.
Küchenlampe	7,33 Grm.	45,7	55,1
Studirlampe	9,86 „	114,2	102,5
Uhrlampe	40,96 „	69,4	159,3

b) Mineralöle**). Zinken fand die Leuchtkraft $\left(\frac{H}{G}\right)$ für

	Rüböl.	Photogen.	Solaröl.
	1,374	—	—
Von Aschersleben	—	1,050	1,266
„ „ anderer Fabrik	—	1,028	1,329
„ Großmühlingen	—	0,997	1,681
„ Weißenfels	—	0,895	1,709
„ Lemberg	—	1,085	1,465
„ Bitterfeld	—	1,129	—
„ Bonn	—	0,941	1,543

Bolley giebt an für

	Leuchtstoffverbrauch in einer Stunde. G.	Lichtstärke. H.	Leuchtkraft. $\frac{H}{G}$.
Bestes Photogen	20,02	298,0	131,9
Bestes Solaröl	26,82	605,2	199,7

wenn man Lichtstärke und Leuchtkraft einer Normal-Wachskerze = 100 setzt.

Frankland's photometrische Versuche ergeben nachstehende Resultate, und zwar b bezogen auf 20 Wallrathkerzen, von denen jede pro Stunde 7,76 Grm. verbrennt, und c auf die Menge von Kohlensäure und Wärme, welche stündlich durch eine den 20 Wallrathkerzen äquivalente Menge eines jeden Leuchtmaterials geliefert wird.

	a. Quantität von gleicher Leuchtkraft.	b. Preisäquivalent.	c. Bildung von Kohlensäure.	Wärme.
	Liter.	Frcs.	Cubikmeter.	
Paraffinöl von Young	4,53	0,60	0,08	29
Amerikanisches Steinöl Nr. 1	5,70	}0,76	0,08	29
„ „ Nr. 2	5,88			
	Kilogr.			
Paraffinkerzen	8,42	4,75	0,19	66
Wallrathkerzen	10,37	8,30	0,23	82
Wachskerzen	11,95	8,90	0,23	82
Stearinkerzen	12,50	—	—	—
Zusammengesetzte Kerzen	13,33	—	—	—
Talgkerzen	16,30	3,30	0,28	100
Wallrathöl	—	2,25	—	—
Gewöhnliches Steinkohlengas	—	0,42	0,14	47
Cannelkohlengas	—	0,30	0,11	32

in Dingler's Journ. 134, 366; Zinken in Dingler's Journ. 155, 128. 215.

*) Suppl. zu Prechtl's techn. Encykl. 1865, Bd. 4, S. 270.

**) Zinken in illustr. Gewerbezeitung 1863, S. 394 und 402; Wagner's Jahresber. 1863, S. 731; Marx in Dingler's Journ. 166, 348 und Polyt. Centralbl. 1863, S. 183; Zängerle im Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1862, S. 725; Rieckher, Werth des Petroleums als Leuchtstoff im Polyt. Centralbl. 1863, S. 179; Orth in Dingler's Journ. 144, 398; Rühlmann im Polyt. Centralbl. 1859, S. 217; Vogel in Dingler's Journ. 167, 225; Frankland im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1306.

Marx stellte mit nachstehenden in Stuttgart gebräuchlichen Leuchtmaterialien Versuche an:

	Consum pr. Stunde.	Kosten pr. Stunde. Kreuzer.	Lichtstärke in Kerzen.	Kosten für das Licht von einer Kerze pr. Stunde. Kreuzer.
Stuttgarter Normalwachskerze	7,75 Grm.	1,48	1,0	1,48
Vierer-Stearinkerze	9,5 „	0,77	0,9	0,85
Fünfer-Stearinkerze	9,95 „	0,81	1,0	0,81
Paraffinkerze	7,2 „	1,57	1,1	1,42
Amerikanisches Erdöl	15,1 „	0,61	3,2	0,19
Photogen	14,3 „	0,68	3,0	0,23
Schieferöl	14,5 „	0,58	3,0	0,19
Rüböl	19,9 „	0,76	2,8	0,27
Leuchtgas bei 21 Millimeter Druck	4,5 C.-F. engl.	1,62	6	0,27
„ „ 8 „ „	4,5 „ „	1,62	10	0,16

Zängerle ermittelte den Beleuchtungswerth des amerikanischen Erdöles von 0,81 spec. Gew. und einem Preise von 32 Kreuzer das Liter, wobei dasselbe in einer Erdöllampe mit flachem Dochte von 15 Millimeter Breite verbrannt wurde:

	Lichtstärke auf die Helligkeit einer Stearinkerze zu 96,5 Grm. als Einheit bezogen.	Verbrauch an Leuchtstoff pr. Stunde in Grammen und engl. Cubikfuß.	Kosten des Leuchtmittels pr. Stunde. Kreuzer.	Verbrauch an Leuchtstoff für die Helligkeit einer Normalstearinkerze während 10 Stunden in Grammen u. Cubikfuß.	Kosten des Leuchtmittels für die Helligkeit einer Normalstearinkerze während 10 Stunden. Kreuzer.	Kostenverhältniß bei gleichen Lichtstärken.
Amerikanisches Erdöl	3,8	15,6 Grm.	0,61	40 Grm.	1,6	8
Leuchtgas	7,5	4,5 Cubikfuß	1,35	6 Cubikfuß	1,8	9
Rüböl	6,2	47,1 Grm.	1,88	76 Grm.	3,0	15
Talg	0,9	9,7 „	0,46	108 „	5,1	25
Stearin	1,0	10,0 „	0,88	108 „	8,8	44
Paraffin	1,0	7,6 „	1,30	76 „	13,0	65

3) Leuchtgase*). Ueber Steinkohlengas sind mit verschiedenen Brennern, wie bereits S. 1574 bemerkt, Versuche von Frick, Buchner und Rückeisen und Heeren angestellt.

	Zweiloch-Brenner.	Kleiner Schnittbrenner.	Großer Schnittbrenner.	Argand-Brenner.
Newcastle Peltonkohle	197	131	243	281
Zwickau	216,7	144	267,3	309
Bogheadgas	590,2	396,5	735,5	850,5
Holzgas	253,3	160	315,6	374,1
Oelgas	535,8	356,3	660,9	764,3

Nach Bolley bringt 1 Cubikfuß Gas folgende Helligkeit hervor, die einer Wachskerze = 100 gesetzt:

Nach sehr umfangreichen Versuchen von Liebig und Steinheil verhält sich die Leuchtkraft des Holzgases zu der des Steinkohlengases wie 6 : 5. Stammer, sowie Reißig haben erstere bei verschiedenen Kohlensäure- und auch Luftgehalten und bei Anwendung gewöhnlicher und Sternbrenner bestimmt.

Torfgas zeigte nach Foucault eine $1\frac{1}{2}$ bis 3 Mal größere Leuchtkraft, als Steinkohlengas.

*) Stammer in Dingler's Journ. 156, 188; Reißig im Journ. f. Gasbeleuchtung 1864, S. 115; Fuchs über die Leuchtkraft des Bogheadgases im Bullet. de la soc. d'encourag. 1865, Nov. 664; Foucault in Dingler's Journ. 137, 53; Preise des Leuchtgases in verschiedenen Städten in Dingler's Journ. 145, 76; Dumas und Regnault, Instruction für die Ermittlung des Leuchtvermögens des Gases ꝛc. in Répert. de chimie appl. 1862, p. 419; Rambohr in Dingler's Journ. 168, 188; Vogel im Polyt. Centralbl. 1863, S. 909. — Sonstiges über Leuchtgas: Bischoff, Die Steinkohlengasbeleuchtung, Berlin 1864; Born, Zur Leuchtgasfabrikation, Chemnitz 1859; Peckston, A practical treatise on gas-lighting, London 1841; Péclet, Traité de l'éclairage, Paris 1828; Pélouze, Traité de l'éclairage au gaz, Paris 1839; Production and applications of gas, London 1860.

B. Kerl.

Magnesium.

Magnesium. Syn.: Talcium, Magnium. Zeichen: Mg. Atomgewicht: 12 oder 150. Marchand und Scheerer fanden 12,02; Dumas in neuerer Zeit in elf Versuchen 12,19 bis 12,47. Als bivalentes Element 2 Mg = M̋g, Atomgewicht: 24.

Geschichtliches. Zu Ende des 17. Jahrhunderts wurde zuerst die schwefelsaure Magnesia aus Mineralquellen, der Mutterlauge des Seesalzes und des Salpeters dargestellt und mit dem Namen Bittersalz belegt. Im Jahre 1722 machte Hoffmann bekannt, daß in einem unter dem Namen Magnesia alba von Rom aus in den Handel kommenden Geheimmittel eine von der Kalkerde verschiedene Substanz enthalten sei, und zeigte, daß sich diese auch aus dem Bittersalze darstellen ließ. Trotzdem wurde sie zunächst von den Chemikern gewöhnlich mit der Kalkerde verwechselt, bis sie Black als die Verbindung einer eigenthümlichen Erde mit Kohlensäure ansprach und dieser den Namen Magnesia gab, welche Angaben von Marggraf und Bergmann bestätigt wurden (vergl. Bergmann's Opuscula, Bd. 1, S. 365).

Vorkommen. Das Magnesium ist das metallische Radical derjenigen alkalischen Erde, welcher man die Namen Magnesia, Talkerde oder Bittererde gegeben hat; es ist diese nächst dem Kalke das wichtigste Glied dieser Gruppe von Verbindungen, welche ihren Eigenschaften nach die Mitte halten zwischen den eigentlichen Erden und den Alkalien. Außer dem Kalke und der Magnesia gehören dieser Gruppe noch der Baryt und Strontian an, die jenen ähnlich sind, aber, da sie selten in großen Massen auftreten, meistens nur in verhältnißmäßig geringer Menge vorkommen, bei Weitem nicht dieselbe Wichtigkeit besitzen. In der Natur findet man nur äußerst selten die Magnesiaverbindung in reiner Form, meistens begleitet die Magnesia den Kalk. Der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia sind isomorph, sie können sich daher gegenseitig vertreten, und ähnlich scheinen sich auch die Kieselsäureverbindungen zu verhalten. In quantitativer Beziehung findet ein eigenthümliches Verhalten zwischen diesen beiden Erden Statt; in allen Verbindungen nämlich, in welchen sie gemeinschaftlich vorkommen, mit Ausnahme der wenigen eigentlichen Magnesiaverbindungen, begegnet man immer im Verhältniß zur Magnesia einem beträchtlichen Ueberschusse von Kalk, nur in dem Dolomit kommt auf 1 Atom kohlensauren Kalk 1 Atom kohlensaure Magnesia vor. Meist übersteigt in den Kalksteinen der Gehalt an Magnesia wenige Procente nicht.

Als Silicat, in Verbindung mit Kieselsäure, findet sich die Magnesia in einer Reihe wichtiger Mineralien, so z. B. im Talke oder Speckstein, im Meerschaum, Serpentin, Magnesiaglimmer, sowie im Asbest, der Hornblende, dem Augit und Olivin (siehe kieselsaure Magnesia). Der Magnesit und Hydromagnesit sind kohlensaure Magnesia, letztere wasserhaltig. Bitterspath und Dolomit sind Verbindungen resp. Gemenge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalke. Magnesiahaltige Kalksteine nennt man dolomitische oder auch wohl Bitterkalke. Im Meerwasser und in verschiedenen Salzsoolen findet man das leicht lösliche Chlormagnesium. Carnallit und Tachhydrit sind fossil vorkommende Doppelsalze von Chlormagnesium mit Chlorkalium resp. Chlorcalcium. Die leicht lösliche schwefelsaure Magnesia kann den unlöslichen Gips nur unter besonderen, günstigen Umständen begleiten; so findet sie sich oft in beträchtlicher Menge als Auswitterung auf der Oberfläche des Erdbodens mit Gips zusammen (siehe schwefelsaure Magnesia). In dem großartigen Staßfurter Salzlager kommt sie theils mit dem Steinsalze wechsellagernd, theils mit ihm verwachsen, mit einem abweichenden Wassergehalte, als Kieserit vor; mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kalk verbunden, bildet sie den Polyhalit; auch in dem Meerwasser, in den Soolen und namentlich in den sogenannten Bitterwässern findet sie sich in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen. Boracit ist ein Doppelsalz von borsaurer Magnesia und Chlormagnesium; auch Wagnerit, Brucit und Periclas sind magnesiahaltige Mineralien (siehe unten). Aus dem Mineralreiche gelangen Magnesiumverbindungen in die Pflanzen, deren Asche kohlensaure und phosphorsaure Magnesia enthält, und durch die Pflanzen gelangen sie in den thierischen Organismus; die Knochen, der Harn, die Fäces u. s. w. enthalten Magnesiumverbindungen.

Darstellung. Das Magnesium läßt sich ebensowenig wie das Calcium, Barium und Strontium aus seinem Oxyde oder kohlensaurem Salze durch Kohle reduciren. Man scheidet es entweder aus seinem Chlorüre, dem Chlormagnesium, mit Hülfe des galvanischen Stromes, oder aus Doppelverbindungen von Chlormagnesium mit Chlorkalium oder Fluormagnesium mit Fluornatrium mittelst Natrium ab. Leider besitzen wir noch keine für den Fabrikbetrieb praktische und durchführbare Methoden zur Darstellung des Metalles.

H. Davy reducirte zuerst im Jahre 1808 das Magnesium aus seinem Oxyde, der Magnesia, indem er über dasselbe im weißglühenden Zustande Kaliumdämpfe gehen ließ, das reducirte Metall mit Quecksilber auszog und aus dem entstandenen Amalgam das Quecksilber durch Destillation entfernte.

Auf elektrolytischem Wege, nämlich durch Zersetzung des geschmolzenen Chlormagnesiums mittelst einer Zink-Kohle-Batterie, wurde das Metall zuerst von Bunsen 1852 in größerer Menge und im Zustande vollkommener Reinheit erhalten (Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 82, S. 137).

Nach seinem Verfahren bedient man sich eines Porzellantiegels von $3\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und $2\frac{1}{2}$ Zoll Weite, der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma in zwei Hälften getheilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt und von dem in der anderen abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Das

Diaphragma läßt sich aus einem dünnen Porzellandeckel herstellen, den man mittelst eines Schlüsseleinschnitts wie Glas leicht brechen und in beliebige Gestalt bringen kann. Der Tiegel wird mit einem aus einer weichen Thonplatte oder einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel bedeckt, durch welchen die beiden Pole einer aus 10 Kohlen-Zink-Elementen bestehenden Batterie gesteckt sind. Diese Pole sind aus derselben Masse angefertigt, aus der die Kohlencylinder der Batterie dargestellt sind; sie haben die Form von flachen, schwach gekrümmten Spateln, von denen der eine glatt ist, während in die nach innen gekrümmte flache Seite des anderen tiefe Einschnitte gemacht sind, in denen sich das Metall ansammelt, weil es sonst in die Höhe steigen und, auf dem specifisch schwereren Chlormagnesium schwimmend, verbrennen würde. Zur Befestigung der Pole im Deckel dienen zwei kleine Keile von derselben Kohlenmasse, welche zwischen den Deckel und den Pol vorsichtig eingeschoben werden; zu gleicher Zeit befestigt man mit denselben die beiden Platinbleche der Polenden der Batterie. Man beginnt die Darstellung des Magnesiums damit, daß man den Tiegel sammt seinem Deckel und den darin befestigten Polen bis zum Rothglühen erhitzt (oder nach Matthiessen mit dem leichter rein darzustellenden und leichter schmelzbaren Doppelsalze von Chlormagnesium und Chlorkalium, welches man durch Verdampfen einer Lösung von 4 Th. Chlormagnesium und 3 Th. Chlorkalium mit etwas Salmiak zur Trockne und nachheriges Schmelzen erhält), mit geschmolzenem Chlormagnesium bis zum Rand vollgießt und dann die Kette auf die Weise schließt, daß der mit den Einschnitten versehene Kohlenstab zum negativen Pol wird. Nach kurzer Zeit beginnt dann die Reduction, das Magnesium setzt sich am negativen Pol ab und kann nach dem Erkalten durch Behandlung mit Wasser von dem Salz getrennt werden *).

Zur Darstellung von größeren Mengen Metalles ist diese Methode nicht anwendbar. Seitdem der Preis des Natriums ein so niedriger geworden ist, scheidet man das Magnesium bequemer und vortheilhafter mit Natrium aus geeigneten Verbindungen ab. Erhitzt man Chlormagnesium mit Natrium, so vereinigt sich dieses mit dem Chlor des Chlorürs, und behandelt man die entstandene Schmelze mit Wasser, so löst dieses das Chlornatrium auf mit Hinterlassung des reducirten Magnesiums. Bussy **) und nach ihm Liebig ***) waren es, welche zuerst diesen Weg, den schon früher Wöhler mit Erfolg bei der Darstellung des Aluminiums betreten hatte, auch bei der Darstellung des Magnesiums einschlugen. Nach diesem Principe werden heut zu Tage ansehnliche Quantitäten Magnesium dargestellt. Deville und Caron †) geben folgende Vorschrift: 600 Grm. reines, mit möglichster Sorgfalt dargestelltes von Magnesia und Wasser vollkommen freies Chlormagnesium (siehe dieses) werden mit 100 Grm. einer Mischung von 7 Th. Chlornatrium, 9 Th. Chlorkalium und 100 Grm. reinem Flußspath *) innig gemischt. Dem Gemenge fügt man 100 Grm. in Stückchen von 1 bis 2 Cubikcentimeter zerschnittenes, vom Steinöl befreites Natrium hinzu, mischt gut und trägt es mittelst eines Eisenblechs in einen vorher zur Rothgluth erhitzten irdenen (hessischen) Tiegel ein, welchen man sogleich mit seinem Deckel verschließt und, um diesen bei der bald eintretenden ziemlich heftigen Reaction in seiner Lage zu halten, mit einem Ziegelsteine oder eisernen Gewichte beschwert. Ist die Einwirkung vorüber, was man aus dem Aufhören des während derselben wahrzunehmenden Geräusches schließen kann, so nimmt man den Deckel fort. Durch vorsichtiges Durchrühren des geschmolzenen Tiegelinhalts mit einem eisernen Stabe kann man das in der Masse in Form von sehr kleinen Metalltröpfchen vorhandene Magnesium zu größeren Massen vereinigen. Nach dem Erkalten des Tiegels zerschlägt man denselben und befreit die Magnesiumkugeln durch Wasser von der anhängenden Salzmasse. Noch besser soll nach Deville und Caron **) die Reduction des Chlormagnesiums mittelst Natrium von Statten gehen, wenn man sich als Flußmittel ausschließlich des Flußspaths bedient. Sie empfehlen ein Gemenge von 600 Grm. Chlormagnesium, 480 Grm. Flußspath und 230 Grm. Natrium anzuwenden. Man operirt anfangs ganz so, wie im Vorigen beschrieben ist; hat man durch Umrühren der geschmolzenen Masse das Magnesium zu größeren Kugeln vereinigt, so nimmt man den Tiegel vom Feuer, läßt ihn einige Augenblicke erkalten, schüttet, um das Erkalten zu beschleunigen auf die geschmolzene Masse reines, trockenes Flußspathpulver und rührt die dadurch teigig werdende Masse von Neuem mit einem Eisenstabe um. Hierdurch gehen die einzelnen Kugeln zu noch größeren Massen zusammen und hat man richtig gearbeitet, so ist beim vollständigen Festwerden der Schlacke fast alles Magnesium zu einem großen auf dieser schwimmenden Klumpen vereinigt. In der Regel schützt diesen eine dünne Haut von Schlacke vor Entzündung; sollte diese dennoch eintreten, so unterdrückt man sie durch Aufschütten von Flußspathpulver. Nach dem Zerschlagen des Tiegels kann man das Magnesium mit der größten Leichtigkeit durch einige Hammerschläge von der Schlacke trennen. Ist es nicht gelungen, das Metall zu größeren Kugeln zu vereinigen, so bleibt nichts Anderes übrig, als den Tiegel von Neuem ins Feuer zu stellen und so lange zu rühren, bis man seinen Zweck erreicht hat. Aber auch wenn die Operation gelungen ist, ist es zweckmäßig, die Schlackenmasse nochmals umzuschmelzen, weil dadurch

*) Ein sehr zweckmäßiger Apparat, um in kleinem Maßstabe aus den Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle die Metalle auf elektrolytischem Wege zu reduciren, ist von Hiller beschrieben und in seinem Lehrbuche der Chemie S. 423 abgebildet worden.

**) Journ. de chim. méd. 1830; März 141.

***) Annal. d. Physik, Bd. 19, S. 137.

†) Compt. rend. Bd. 44, S. 394; auch Annal. de chim. et pharm. Bd. 101, S. 359; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 46.

*) Zu den Versuchen müssen möglichst reine (klare, farblose) Stücke von Flußspath ausgesucht werden. Zur Entfernung der meistens in ihm vorkommenden kleinen Mengen von Phosphorsäure (und Kieselsäure) rathen Caron und Deville, ihn in feingepulvertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, einige Tage in der Kälte stehen zu lassen, das rückständige Pulver mit vielem heißen Wasser auszuwaschen, zu trocknen und gelinde zu glühen.

**) Annal. de chim. et de phys. [3], Bd. 67, S. 340; auch Chem. Centralbl. 1863, S. 993.

in jedem Falle noch eine beachtenswerthe Quantität Magnesium aus derselben gewonnen werden kann. Man erhält so nahezu $^3/_4$ der Menge Magnesium, welche das angewendete Natrium hätte liefern müssen (ungefähr 92 Grm.). Das sonach gewonnene rohe Metall kann dann durch Umschmelzen in einem Gemenge von Chlormagnesium, Fluorcalcium und Chlornatrium-Kalium gereinigt werden. Ist die Mischung geschmolzen, so macht man sie, wie oben beschrieben ist, durch Zusatz von Fluorcalcium dickflüssig, so daß man das Metall in dem Momente, wo die Schlacke fest zu werden beginnt, mit Leichtigkeit abgießen kann. Noch besser ist es, die rohen Metallmassen mit einer vorher geschmolzenen, dann wieder erkalteten Mischung von 60 Grm. Kochsalz und 75 Grm. Chlorkalium umzuschmelzen; in dieser Schmelze schwimmt anfangs das Metall oben auf; sobald aber die Salzmasse fest zu werden beginnt, wird das Magnesium dichter und sinkt zu Boden, wo es einen leicht von der Schlacke zu trennenden Regulus bildet. Um diesem eine vollkommen blanke (oxydfreie) Oberfläche zu geben, legt man ihn einige Secunden in verdünnte Salpetersäure oder in eine Lösung von Chlorammonium.

Da die Bereitung größerer Mengen von trocknem, magnesiafreiem Chlormagnesium eine sehr lästige Operation ist, so hat Reichert *) neuerdings vorgeschlagen, zur Reduction des Magnesiums den bei Staßfurt in unermeßlicher Menge vorkommenden Carnallit, das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium ($KaCl \,.\, 2\,MgCl + 12\,HO$), anzuwenden. Farblose Stücke sind rein und können direct zu der Darstellung verwendet werden; röthliche oder fleischfarbene enthalten Beimengungen von Eisenglimmer. Dieser bleibt beim Auflösen in Wasser zurück; aus der wäßrigen Lösung erhält man beim Eindampfen das reine Doppelsalz wieder. Reichert giebt folgende Vorschrift: 1000 Grm. geschmolzener (wasserfreier), fein gepulverter Carnallit werden schnell mit 100 Grm. gepulvertem Fluorcalcium und 100 Grm. Natrium in Stückchen gemischt und auf gewöhnliche Weise im Tiegel geschmolzen. Die Einwirkung geht äußerst ruhig von Statten und die Ausbeute entspricht derjenigen, welche man bei Anwendung von Chlormagnesium erhält. Vor kieserit- (schwefelsaurer Magnesia) haltigem Carnallit muß man sich hüten, weil durch diesen leicht gefahrvolle Detonationen bei dem Schmelzen entstehen können **). Größere Mengen von Chlormagnesium oder Carnallit auf einmal anzuwenden, ist unzweckmäßig.

Tissier (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 61, S. 50) wendet eine Doppelverbindung von Fluormagnesium mit Fluornatrium an. Die Fluorverbindung erhält man am besten aus dem Fluornatrium, welches als Nebenproduct von der Gewinnung des Aluminiums aus Kryolith $Al_2\,Fl_3 \,.\, 3\,NaFl$ (siehe Aluminium) bleibt. Zerlegt man diese durch Magnesia, so erhält man einerseits Natronhydrat, andererseits eine Doppelverbindung von Fluormagnesium mit Fluornatrium. Den Proceß veranschaulicht folgende Gleichung:

$$3\,NaFl + 2\,MgO.HO \text{ geben } 2\,NaO.HO + \underbrace{NaFl \,.\, 2\,MgFl}_{\text{Doppelfluorür.}}$$

Aus diesem Doppelfluorür scheidet nun Tissier mittelst Natriums das Magnesium ab:

$$NaFl \,.\, 2\,MgFl + 2\,Na \text{ gaben } 2\,Mg + 3\,NaFl.$$

Das Fluornatrium kann wieder zur Darstellung des Doppelfluorürs angewendet werden.

Ein von den beschriebenen Methoden ganz und gar abweichendes Verfahren zur Gewinnung des Magnesiums hat Petitjean *) angegeben und sich für England patentiren lassen. Derselbe stellt sich zunächst durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühende Magnesia Schwefelmagnesium, oder durch Schmelzen von Magnesia mit Theer, kohlensaurem Natron und Schwefel ein Magnesiumsulfuret dar und reducirt das Metall aus diesem durch Kohlenwasserstoff oder durch Schmelzen mit Eisenfeile.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Magnesium ist aber niemals chemisch rein, es enthält stets kleine Mengen von Aluminium, Silicium und Stickstoff, welche von der Berührung des Metalles mit den Wandungen des Tiegels und von in dem Chlormagnesium enthaltenem Salmiak u. s. w. herrühren. Um dasselbe auch von diesen zu reinigen, muß man es destilliren. Deville und Caron haben zur Reinigung des Magnesiums folgenden Apparat angegeben. Ein 4 bis 5 Centimeter im Lichten haltendes Kohlenrohr wird möglichst genau mit einer irdenen, strengflüssigen, gut glasirten Röhre umgeben; der Raum zwischen beiden wird mit feinem Sande ausgefüllt und beide Enden werden mit Thon verkittet. Nachdem alle Oberflächen des Apparats mit einem Kitte aus Thon und Kuhhaaren sorgfältig überzogen sind, wird derselbe stark geneigt in einen gut ziehenden Ofen gelegt, so daß die Enden noch einige Zoll vorstehen; dann schiebt man ein das Magnesium enthaltendes Kohlenschiffchen ein und verschließt das Kohlenrohr zu beiden Seiten mit gut passenden Kohlenpfröpfen, die durch zwei Glasröhren durchbrochen werden, welche zum Zuleiten und Ableiten des Wasserstoffgases dienen. Wird die Röhre bis zur hellen Rothgluth oder beginnenden Weißgluth unter fortwährendem Durchleiten eines langsamen Stromes trocknen Wasserstoffgases erhitzt, so verflüchtigt sich das Magnesium und sammelt sich in dem kälteren, aus dem Ofen hervorragenden Theile der Röhre im Zustande vollkommener Reinheit an. Deville und Caron haben so 30 Grm. Metall mit einem Male gereinigt.

Ein anderer Apparat zur Destillation des Magnesiums ist von Ed. Sonstadt (Dingler's Journ. 170, 115) beschrieben worden. Derselbe besteht im Wesentlichen aus zwei durch ein Rohr mit einander com-

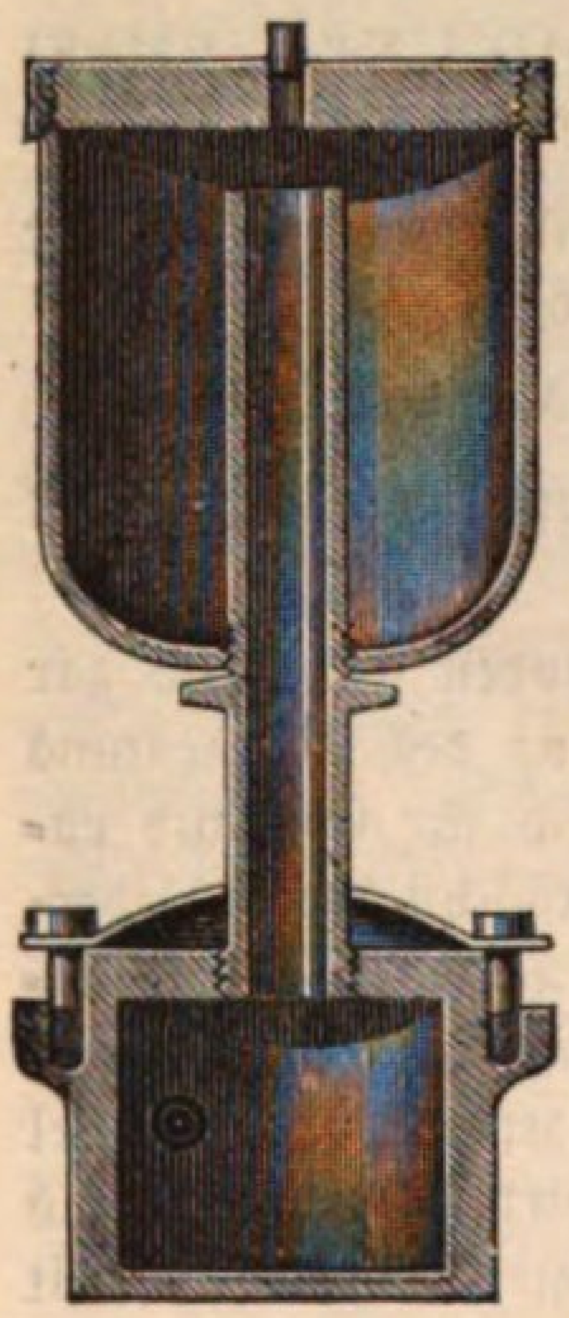
*) Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturwiss., Bd. 1, S. 499. Schon Wöhler giebt übrigens an (vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 101, S. 362), daß es ihm gelungen sei, aus einem Doppelsalze von Chlormagnesium und Chlornatrium mittelst Natrium das Magnesium zu reduciren.

**) Ein solches Gemisch von Carnallit mit Kieserit läßt sich schon durch das ungleiche Aussehen des Minerals erkennen. Carnallit ist farblos oder röthlich gefärbt durchsichtig; Kieserit weiß, opak oder undurchsichtig.

*) London Journ. of arts, Mai 1858, S. 282; auch Dingler's Journ. 198, 371.

municirenden luftdicht schließenden schmiedeeisernen Gefäßen, von welchen das eine als Destillationsgefäß, das andere als Vorlage dient. Vor der Destillation wird die Luft aus dem Apparate durch Wasserstoff verdrängt. Das eine dieser Gefäße, das obere (vergl. Fig. 1272), welches mit dem rohen Magnesium beschickt wird, wird in einen Ofen gebracht und mit dem Brennmaterial umgeben; das andere befindet sich unmittelbar darunter, außerhalb des Ofens. Wenn der Apparat beschickt und luftdicht geschlossen ist, wird ein Strom trocknen Wasserstoffs durchgeleitet, zu welchem Zwecke in jedem Gefäße eine kleine Oeffnung gelassen ist; diese Oeffnungen werden durch Eintreiben von Stahlpfropfen verschlossen, sobald sämmtliche Luft verdrängt ist; in dem Pfropfen des unteren Gefäßes läßt man eine kleine Oeffnung, damit das sich ausdehnende Gas entweichen kann. Diese Oeffnung muß durch einen genau passenden Draht geschlossen werden können; das Gefäß, welches das Magnesium enthält, wird nun nach und nach längere Zeit bis zur hellen Rothgluth erhitzt; anfangs zündet man das aus der kleinen Oeffnung entweichende Wasserstoffgas an; sobald es verlischt, schließt man die Oeffnung mit dem Drahte. Nach beendigter Operation wird der erkaltete Apparat auseinander genommen; in dem unteren Gefäße findet man das reine Magnesium. Die Abbildung ist ohne Weiteres verständlich.

Fig. 1272.



Eigenschaften. Das Magnesium gehört, wie das Calcium, Barium und Strontium zu den zweiwerthigen, diodigen, bivalenten Metallen; es ist in reinem Zustande silberweiß, sehr glänzend, in polirtem Zustande mit einem bläulichen oder violetten Scheine, auf dem Bruche je nach der Art seiner Zertrümmerung bald schwach krystallinisch großblättrig, bald feinkörnig. Seine Krystallform ist das Oktaeder. Es besitzt das specifische Gewicht 1,75 (Deville). Seine Härte ist nahezu die des Kalkspaths. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas spröde, läßt sich aber unter Rothgluth hämmern. Seine specifische Wärme fand Regnault im Mittel zu 0,2499. An trockner Luft ist es vollkommen unveränderlich und verliert seinen Glanz nicht; an feuchter Luft dagegen überzieht es sich bald mit einer weißen Schicht von Magnesiahydrat; da diese sehr zusammenhängend ist, so geht die Veränderung nicht tiefer, sondern beschränkt sich auf die Oberfläche. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinks sehr nahe liegenden Temperatur und läßt sich wie dieses, namentlich in einem Strom von reinem Wasserstoff, wenn es rein war, ohne Rückstand zu hinterlassen, leicht destilliren. Ist der Strom lebhaft, so werden kleine Mengen Metallstaub fortgerissen. Zündet man dann das Gas an, so erhält man eine durch das verbrennende Magnesium prachtvoll …zende Flamme. Etwas oberhalb seines Schmelz…es entzündet es sich und verbrennt mit äußerst intensivem blendend weißen Lichte, in welchem zuweilen indigblaue Funken auftreten, zu Magnesiumoxyd, welches in Gestalt weißer Nebel sich verflüchtigt. Namentlich schön ist die Erscheinung, wenn man Magnesiumfeile in den horizontalen Gasstrom einer Gasbläserlampe wirft. Einen Magnesiumdraht kann man durch eine Spirituslampe oder Stearinkerze entzünden, er brennt dann von selbst mit glänzendem Lichte weiter. Ein 0,297 Millimeter dicker Draht verbreitet beim Verbrennen in Luft ein 74, beim Verbrennen in Sauerstoff ein 120 Stearinkerzen (5 Stück auf 1 Pfund gehend) gleichkommendes Licht.

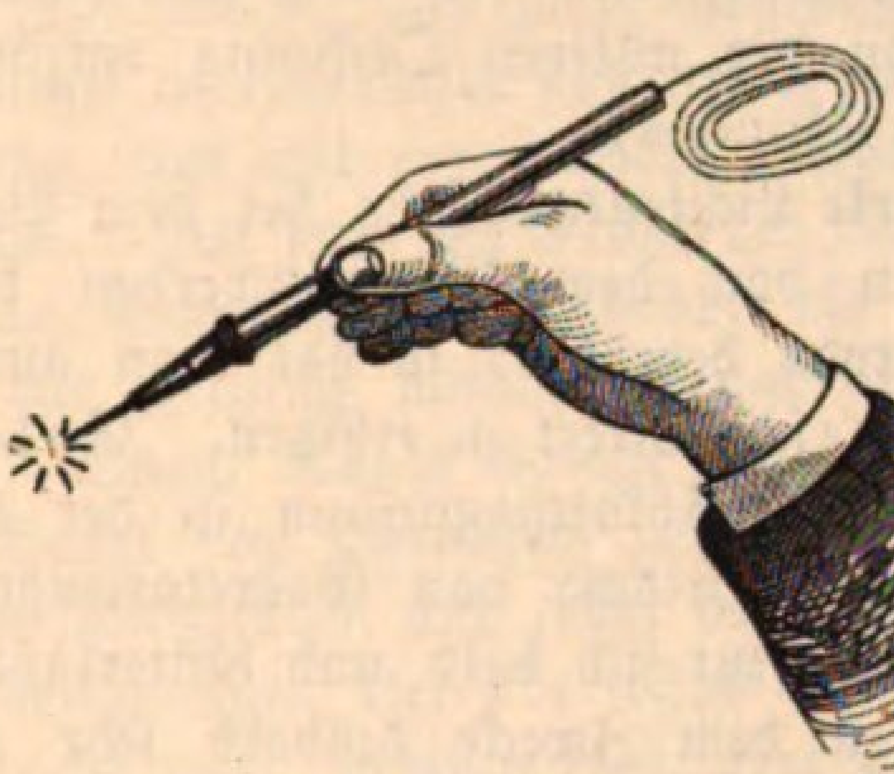
Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur vom Magnesium nicht zersetzt; die Wasserzersetzung beginnt erst bei 70° C. und wird bei 100° sehr lebhaft. Alkalihaltiges Wasser, sowie solches, welches Salmiak und Säuren enthält, zersetzt das Metall sehr schnell. Auf wäßrige Salzsäure geworfen, entzündet es sich. Nach Hartley findet jedoch nur eine lebhafte Wasserstoffentwicklung Statt. Concentrirte Schwefelsäure löst es nur schwierig. Durch ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es sogar in der Wärme nicht angegriffen. In Chlorgas verbrennt es nach vorgängiger Erhitzung, in Bromdampf ebenfalls, aber schwieriger. Mit Phosphor vereinigt es sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung. Jod und Schwefel lassen sich über Magnesium destilliren, ohne dasselbe zu verändern (Phipson). Beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron wird noch unter der Glühhitze Kohle ausgeschieden.

Für gewisse Zwecke scheint das durch die Verbrennung von Magnesium erzeugte Licht eine gewisse Bedeutung zu gewinnen. Es zeichnet sich nämlich vor allen künstlichen Lichtquellen durch seine Intensität und seinen Reichthum an chemisch wirksamen Strahlen aus. Die Sonne giebt nur 34 Mal mehr chemisch wirksame Strahlen, ist aber selbstverständlich von unendlich bedeutenderer Leuchtkraft. Man verwendet deshalb das Magnesiumlicht zur Beleuchtung bei Gasmikroskopen, auf Leuchtthürmen, zur optischen Telegraphie, zum Photographiren in solchen Fällen, wo Tageslicht ausgeschlossen ist, z. B. in unterirdischen Räumen. Es giebt ein continuirliches Spectrum, läßt deshalb alle Farben der Körper in ihrem natürlichen Zustande wie bei Sonnenlicht erscheinen. Man hat es aus diesem Grunde zur Beleuchtung von Ausschnitthandlungen u. a. m. empfohlen. Frisch gefälltes, weißes Chlorsilber wird in dem Lichte augenblicklich blau, Chlor und Wasserstoff wie durch directes Sonnenlicht zu Salzsäure vereinigt.

Zur Erzeugung von Magnesiumlicht verwendet man das Metall als Band oder Draht. Letzteren erzeugt man nicht durch Ziehen, sondern ähnlich wie beim Kalium und Natrium durch Zusammenpressen des Metalles in einem Stahlkörper mittelst eines Kolbens unter der hydraulischen Presse. Durch Erhitzen des Stahlgefäßes wird das Magnesium so weit erweicht, daß es durch eine feine Oeffnung als Faden hervordringt. Eine Unze = 30 Grm. solchen Drahtes kostete 1866 in der Fabrik von J. Solomon (Red Lion Square 22, London) 4 Thaler. Da die Verbrennung des Magnesiumdrahtes leicht durch das Herabfallen des brennenden Dochtendes

unterbrochen wird, so muß man dieselbe dadurch zu unterhalten suchen, daß man das unverbrannte Ende immer wieder in die Flamme vorschiebt, so daß es sich von Neuem entzünden kann. Diesen Effect erreicht man durch besondere Vorrichtungen, welche in den sogenannten **Magnesiumlampen** enthalten sind. In diesen wird der Docht durch ein Uhrwerk von der Spule, auf die er gewunden ist, langsam in dem Maße, als er verbrennt, in die Flamme vorgeschoben. Derartige Lampen sind in mannigfaltiger Form construirt worden. Der **Halter** (Fig. 1273) ist die einfachste Form einer

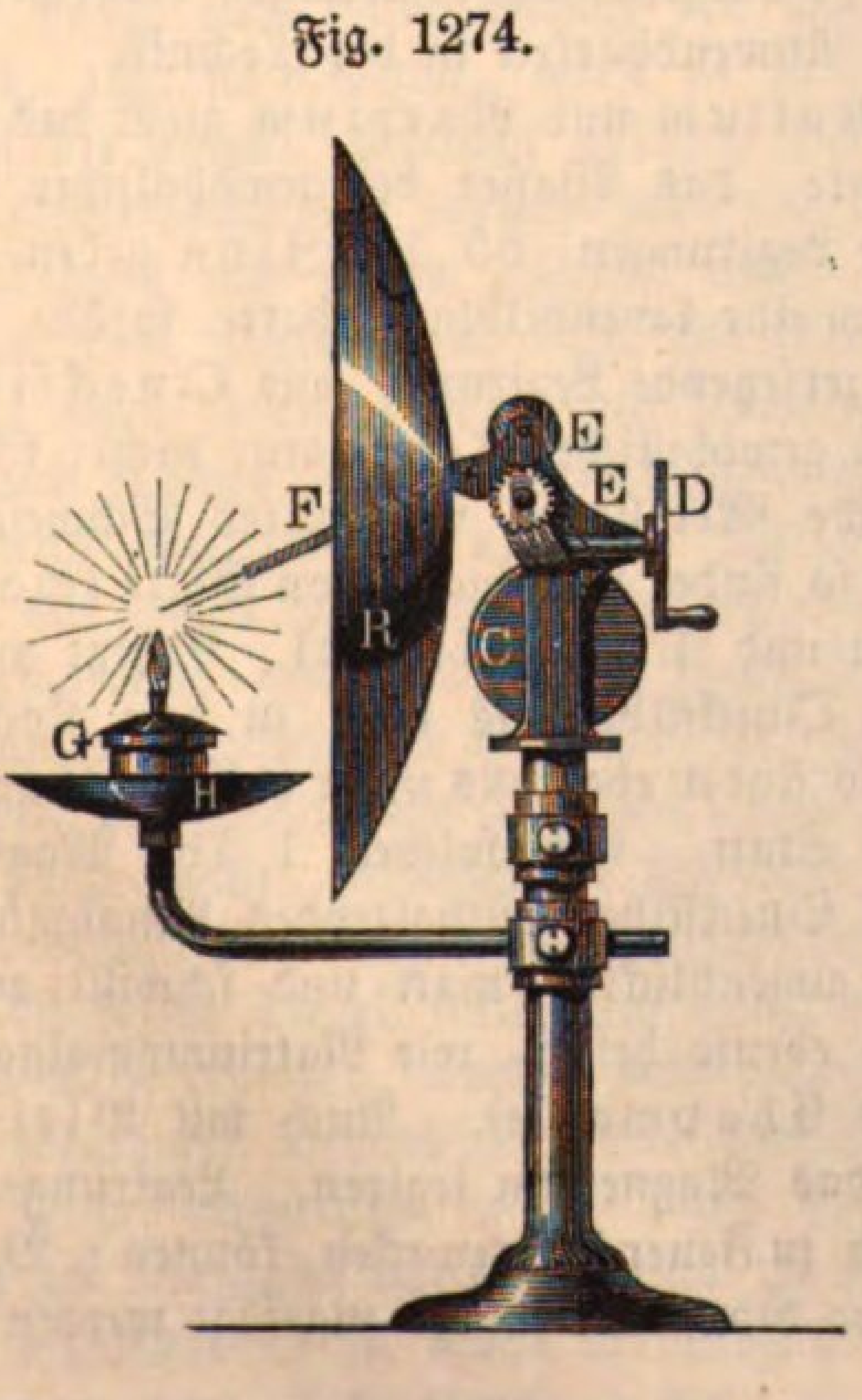
Fig. 1273.



Magnesiumlampe und kann da angewendet werden, wo, wie bei photographischen Aufnahmen, nur geringe Mengen Draht zu verbrennen sind. Die Einrichtung desselben ist ohne Weiteres verständlich.

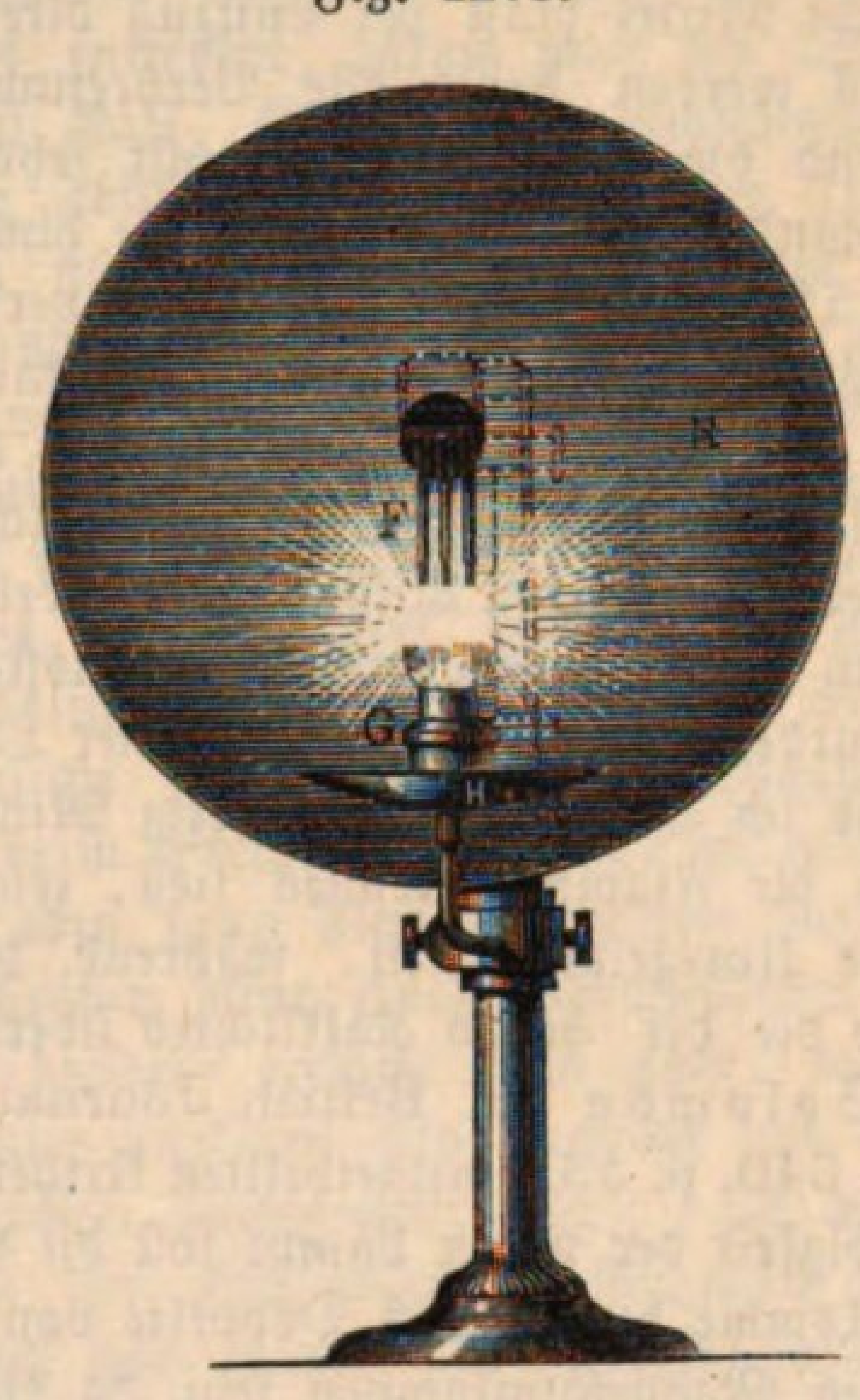
Fig. 1274 und 1275 geben die Seiten- und Vorderansicht einer Magnesiumlampe von zweckmäßiger Construction. Der Draht wird auf die Winden C gewickelt, die auf einen Stift passen. Beim Drehen des kleinen Rades D wird der Draht durch die Rollen EE von den Winden abgewickelt und durch die Röhren F in die Flamme der Spiritusflamme G geführt. Die Lampe dient auch dazu, ein etwaiges Verlöschen des Drahtes zu verhüten. H ist die Schale, welche die Asche auffängt, R ist der Reflector. Fig. 1274 giebt die Ansicht einer Lampe mit einem Draht, Fig. 1275 eine mit drei Drähten.

Fig. 1274.



Wir geben im Folgenden noch statt vieler die Beschreibung einer solchen **Magnesiumlampe**, welche von der American Magnesium Company zu Boston haupt-

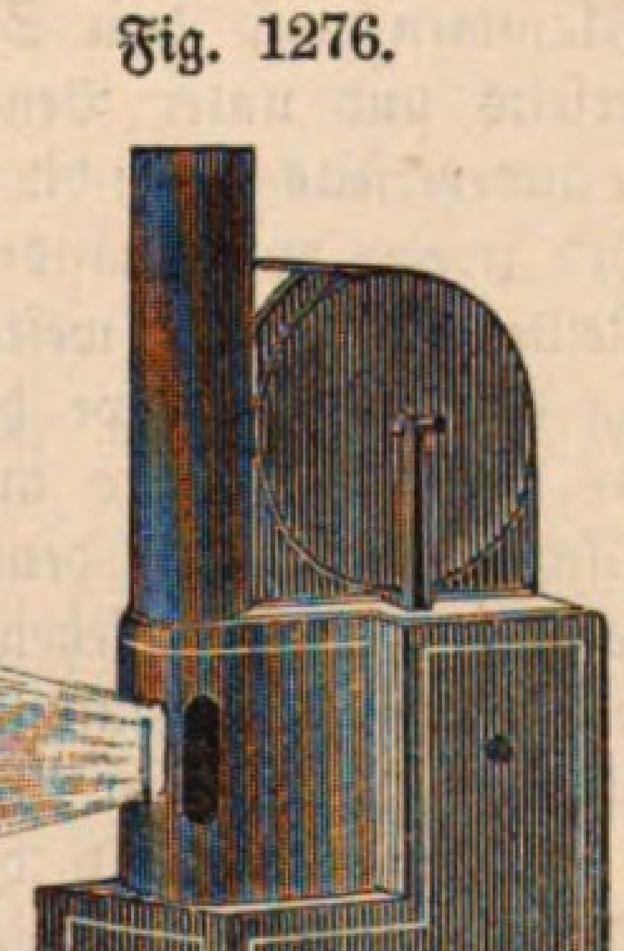
Fig. 1275.



sächlich zu Schiffssignalen construirt ist, wie sie sich im Auszuge aus dem Journal of the Franklin Institute in **Dingler's Journal** 183, 469 findet, wörtlich wieder:

Bei der neuen verbesserten amerikanischen Magnesiumlampe, wie dieselbe in ihrer äußeren Ansicht in nebenstehender Fig. 1276 abgebildet ist, ist das dabei benutzte Triebwerk an der rückwärtigen Seite in den quadratisch geformten Theilen des unteren Raumes eingeschlossen, während an der vorderen Seite bloß der Theil sichtbar ist, wo die Magnesiumstreifen aus der Lampe heraustreten; dieselben gehen nämlich vorher, wie bei den bekannten Apparaten dieser Art, zwischen zwei kleinen Walzen hindurch, durch deren gleichförmige Drehung sie sodann in regelmäßiger Weise aus der Lampe treten, um unmittelbar an der Austrittsöffnung angezündet werden

Fig. 1276.



zu können. Durch die Einwirkung von excentrischen Messern (oder Lichtscheeren) wird von Zeit zu Zeit, die sich bildende Asche abgeschnitten, welche sodann im unteren Theile des Apparats sich ansammelt. Der Magnesiumstreifen wird vorher über die an dem oberen Theile des Apparats angebrachten flachen Rollen gewickelt, und tritt von da aus in den Kamin, um von hier zwischen die genannten Zugwalzen einzutreten. Die ganze Anordnung des Apparats ist sehr compendiös und unmittelbar für die Laterna magica verwendbar. Der wichtigste Theil der ganzen Vorrichtung besteht in der Anbringung des Kamins, durch welchen der Luftzug

unterhalten wird; letzterer muß hier zu Stande kommen, da an dem ganzen Instrumente außer der Austrittsöffnung des Streifens keine Gelegenheit für die Bewegung der Luft im Innern des Apparats sich vorfindet. Durch dieses einfache Mittel bläst der Luftzug direct durch die Flamme; es werden daher alle Verbrennungsproducte abgeführt und die Flamme kann mit sehr intensivem Lichte zu Stande kommen, ohne daß die hinter derselben befindlichen Theile des Apparats dadurch verdeckt werden. Von der Wirksamkeit dieser Anordnung kann man sich überzeugen, da das Licht sogleich schwächer wird, sobald man das kleine Thürchen öffnet, von welchem aus der Aschenfall gereinigt werden kann. Bei einem einfachen Versuche, der in einem photographischen Ausstellungslocale angestellt wurde, war die Lampe in einer Laterne eingeschlossen und im Verlaufe der zwanzig Minuten, durch welche man die Flamme brennen ließ, zeigte sich nicht die geringste Unregelmäßigkeit, während die Helligkeit der Flamme die des besten Kalklichtes übertraf. Nach den von Solomon im British Journal of Photography Nr. 340, p. 534 mitgetheilten Urtheilen über die Leistungsfähigkeit der neuen Lampe soll die Helligkeit der Magnesiumflamme hierbei das Doppelte von der bei den gebräuchlichen Magnesiumlampen sein, da die Lichtintensität eines einfachen Streifens dieselbe war, wie die eines Doppelstreifens bei der letzten Art.

Nach einem von dem Schiffsingenieur R. H. Thorston über das neue Marine-Signallicht erstatteten Berichte sollen durch die Einführung der in Rede stehenden neuen Magnesiumlampe alle Einwendungen, welche man bisher gegen die Anwendung dieser Lichtquelle machte, beseitigt sein. Bei vergleichenden Versuchen, die man auf der See durch Anwendung der Lichtsignale mit gefärbten Flammen nach dem Systeme des Commodore Luce einerseits und unter Benutzung der neuen Magnesiumflamme andererseits durch die gegenseitige Correspondenz am Bord zweier von einander entfernter Schiffe ausführte, stellten sich dabei wesentliche Vortheile für die Benutzung der neuen Lampe heraus. Man konnte mit dem Lichte der letzteren bis auf eine Entfernung von acht englischen (oder 1,7 deutschen) Meilen die Signale vollkommen deutlich sehen; die Schnelligkeit der Signalisirung mit der Magnesiumflamme war bei diesen Versuchen ohnehin weit größer, als bei dem vorigen Systeme, bei welchem eine und dieselbe Depesche die Zeit von 15 Minuten erforderte, wogegen bei Benutzung des Magnesiumlichtes 6½ bis 9 Minuten hierfür ausreichend waren; während bei einem solchen Versuche das Magnesiumlicht nur 60 Cents kostete, betrug der Kostenaufwand bei der anderen Signalisirungsmethode über 6 Dollars. Die Magnesiumflamme erscheint auf der See wie ein brillant leuchtender Stern, während das gewöhnliche Licht hierbei als eine schöne Flamme sich zeigt; die gefärbten Flammen erscheinen allerdings in größerem Volum, aber in weit geringerer Helligkeit, als das Magnesiumlicht. Das Material für letzteres kann für eine große Reihe von Versuchen in eine kleine Kapsel verpackt werden, während die Leuchtsubstanzen, welche zu dem genannten Systeme nothwendig sind, einen sehr großen Verpackungsraum erfordern u. s. w.

Ueber andere Constructionen vergleiche Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie pr. 1865 und 1866.

Auch Legirungen von Magnesium mit Zink und Strontium oder Magnesiumpulver hat man zu Beleuchtungszwecken vorgeschlagen. Larkin mischt das Magnesiumpulver je nach der verlangten Intensität der Flamme mit mehr oder weniger feinem Sand und läßt das Gemenge aus der regulirbaren Oeffnung eines großen Behälters ausströmen. An der Ausgangsstelle dieser Oeffnung fällt die Mischung frei durch eine metallische Röhre, durch deren oberes Ende man einen Strom von gewöhnlichem Leuchtgase führt. Während das Gemenge mit dem Gasstrome frei nach unten fließt, wird die Mischung an der unteren Oeffnung entzündet und verbrennt (Les Mondes).

Da die starke Lichtentwicklung bei dem Verbrennen von Magnesium von dem Glühendwerden des dabei entstehenden Oxyds herrührt, so hat man auch vorgeschlagen, Magnesia direct zu erhitzen. Calevarius empfiehlt ein Stück Chlormagnesium in der Knallgasflamme auf einem Prisma von Gasretortengraphit zu erhitzen; dieses zersetzt sich bald und hinterläßt ein sehr schwammiges, zu dem Zwecke deshalb sehr geeignetes Oxyd, welches ein sehr schönes helles Licht ausstrahlt.

Gelingt es, sei es durch billigere Darstellung des Natriums, sei es durch Auffindung anderer Darstellungsmethoden, den Preis des Magnesiums zu ermäßigen, so ist es möglich, ja wahrscheinlich, daß dem Magnesium als Beleuchtungsmaterial eine große Zukunft bevorsteht und dieses vielleicht dereinst eine gleiche Revolution in dem Beleuchtungswesen hervorrufen wird, als diejenige, welche bei Einführung des Gases stattfand. Vorläufig schreckt der hohe Preis desselben vor einer allgemeineren Anwendung in der Technik zurück.

Legirungen. Legirungen des Magnesiums darzustellen, hat theils wegen der leichten Flüchtigkeit desselben, theils wegen seiner Oxydirbarkeit große Schwierigkeiten. Sie lassen sich durch Zusammenschmelzen der Metalle in einem Wasserstoffstrome oder unter Flußmitteln von Flußspath und Kochsalz oder Kryolith erhalten. Keine der bis jetzt dargestellten Legirungen verheißt irgend eine praktische Anwendbarkeit in der Technik.

Mit Kalium und Natrium giebt das Magnesium hämmerbare, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzende Legirungen; 85 Th. Zinn geben mit 15 Th. Magnesium eine lavendelblaue, harte, spröde, das Wasser ebenfalls zersetzende Legirung; mit Quecksilber legirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; schüttelt man jedoch beide Metalle in verdünnter Schwefelsäure mit einander, so findet Amalgamation Statt (Hartley und Phipson und J. Parkinson). Erhitzt man Magnesium mit Quecksilber bis nahe zu dem Kochpunkte des ersteren, so findet ebenfalls unter heftiger Reaction Amalgamation Statt. Ein solches 1 Th. Magnesium und 200 Th. Quecksilber enthaltendes Amalgam wird an der Luft augenblicklich matt und schwillt auf; Wasser zersetzt es ebenso heftig, wie Natriumamalgam (Wanklyn und Chapmann). Auch mit Blei und Zink läßt sich das Magnesium legiren. Legirungen mit Zink eignen sich zu Feuerwerkszwecken, können z. B. in Gestalt von Pulver dem Raketensatze zugefügt werden (White).

Verbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia, Talkerde, Bittererde, MgO oder $\overset{''}{\mathrm{Mg}}\mathrm{O}$; auch $\overset{''}{\mathrm{Mg}}\}\mathrm{O}$, mit 61,29 Mg und 38,71 O, ist die einzige bis jetzt bekannte Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

Darstellung. Sie bildet sich, wie oben gezeigt wurde, beim Verbrennen des Magnesiums. Im Großen stellt man die gebrannte Magnesia aber dar, indem man die Magnesia alba oder basisch kohlensaure Magnesia gelinde glüht. Man verfährt dabei am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man möglichst große hessische Schmelztiegel in eine Reihe von neben einander liegenden gemauerten, nur mit einem Rost versehenen Oefen einsetzt; dabei richtet man die Größe der Tiegel so ein, daß nur so viel Raum im Ofen bleibt, als erforderlich ist, um die zur Heizung nöthige Menge Brennstoff aufzunehmen. Durch Kohks bringt man die durch einen leichten Deckel von Eisenblech verschlossenen Tiegel zum schwachen Rothglühen und trägt dann die Magnesia ein. Beim fabrikmäßigen Betriebe wählt man dazu die Magnesia, welche zwar chemisch rein, aber aus irgend einem Grunde nicht verkäuflich ist, also solche, welche zu schwer ist, oder solche, welche beim Trocknen zerbröckelt ist, oder pulverförmige u. s. w., oder man stellt sie absichtlich zu diesem Zweck dar, wobei dann die Vorsichtsmaßregeln wegfallen können, welche man bei der Fabrikation des für den Markt bestimmten Präparats beobachten muß. Zwölf solcher Tiegel kann ein Arbeiter mit Bequemlichkeit bedienen; er beginnt mit dem Füllen des ersten und schreitet damit der Reihe nach fort. Bald nachdem der letzte beschickt ist, wird der Inhalt des ersten hinlänglich gebrannt sein. Man überzeugt sich davon, indem man einen heißen Glasstab in den Tiegel hält; sinkt dieser durch sein eigenes Gewicht darin bis zum Boden, so ist man ziemlich sicher, daß die Operation vollendet ist, indem durch das Entweichen der Kohlensäure und des Wassers der Zusammenhang der Magnesiastücke gänzlich gelockert wird. Um ganz sicher zu gehen, nimmt man mit einem Löffel eine kleine Menge der Magnesia aus dem Tiegel, läßt sie erkalten, wirft sie in Wasser und fügt Salzsäure hinzu. Entsteht dadurch keine Entwicklung von Kohlensäure, so entleert man den ganzen Inhalt des Tiegels mit einem eisernen Löffel in ein erwärmtes eisernes Gefäß und läßt ihn darin erkalten. Der Tiegel wird sofort gefüllt, mit seinem Deckel verschlossen und frisches Brennmaterial nachgelegt. Man entleert dann den zweiten u. s. f. Auf diese Weise kann man mit einem verhältnißmäßig geringen Aufwand an Brennmaterial große Mengen Magnesia brennen. Der Verlust an Tiegeln ist ebenfalls sehr gering, denn diese bleiben ununterbrochen Tag und Nacht nahezu bei derselben Temperatur, so lange sie für diesen Zweck benutzt werden, und sind daher wenig dem Springen ausgesetzt; selbst solche Tiegel, welche im Lauf der Zeit sehr bedeutende Risse erhalten, werden nicht unbrauchbar, da man bei sorgsamer Behandlung das Auseinanderfallen derselben leicht vermeiden kann. Nach dem Erkalten reibt man die Magnesia durch ein nicht zu feines Haarsieb und verwahrt sie in wohl verschlossenen gläsernen Ballons oder Flaschen, um zu verhindern, daß sie aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anziehe.

Die Magnesia verbindet sich mit Wasser und bildet damit ein Hydrat: MgO . HO oder $\overset{''}{\mathrm{Mg}}\mathrm{H_2O_2}$. Man erhält dieses entweder, indem man ein lösliches Magnesiasalz mit Kali, Natron oder Ammoniak fällt, den Niederschlag abfiltrirt, wäscht und bei 100° trocknet, oder indem man die gebrannte Magnesia mit Wasser anfeuchtet und sie wieder trocknet. Das Hydratwasser entweicht noch nicht bei 100°. Die Verbindung der Magnesia mit dem Wasser geschieht um so energischer, je schwächer sie geglüht war; sehr heftig geglühte Magnesia nimmt nur langsam Wasser auf und ist auch schwierig löslich in Säuren. Bei der Bereitung der für medicinische Zwecke bestimmten Magnesia wendet man daher beim Brennen eine möglichst niedrige Temperatur an; man kann diese Operation sogar in einem gläsernen Kolben über einem gewöhnlichen Kohlenfeuer ausführen; dasselbe erreicht man aber, wenn man die Magnesia einer stärkeren Hitze aussetzt und sie nur nicht länger auf dieser Temperatur erhält, als unbedingt zur Austreibung der Kohlensäure erforderlich ist. In der Natur kommt das Hydrat als Mineral unter dem Namen Brucit vor.

Die auf oben angegebene Weise erhaltene Magnesia, ein äußerst lockeres voluminöses Pulver, die gebrannte Magnesia oder Magnesia usta seu calcinata der Officinen, ist für die meisten Zwecke rein genug, da sie nur Spuren von Kieselsäure, Eisenoxyd und auflöslichen Salzen aus der Magnesia alba enthält.

Soll die Magnesia eine weniger lockere Beschaffenheit zeigen, so stampft man die Magnesia alba fest in den Tiegel ein und erhitzt schließlich bis zum Weißglühen; am wenigsten voluminös wird die Magnesia aus der dichten basisch kohlensauren Magnesia erhalten, wie man sie durch Fällung einer Auflösung von Bittersalz mit kohlensaurem Natron bei Siedhitze, Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit und Auswaschen erhalten kann. Sie ist dann auch völlig rein. Die Angaben über die Löslichkeit der Magnesia schwanken sehr; nach Fyfe sind dazu 5142 Th. kaltes Wasser oder 36000 Th. kochendes Wasser erforderlich; Fresenius fand indessen, daß die Löslichkeit gleich sei, gleichviel ob man kaltes oder heißes Wasser anwendet; nach ihm nehmen 55368 Th. Wasser nur 1 Th. Magnesia auf. Nach Bineau erfordert die Magnesia sogar 100000 bis 200000 Th. Wasser zur Lösung. Die Magnesialösungen reagiren schwach alkalisch, was namentlich deutlich hervortritt, wenn man feuchtes Magnesiahydrat auf schwach geröthetes Lackmuspapier legt oder es mit einer Infusion von rothem Kohl schüttelt; das Lackmuspapier wird nach einiger Zeit gebläuet, die Kohlinfusion grün gefärbt werden. Die schwach alkalische Reaction steht im engsten Zusammenhang mit der geringen Löslichkeit der Magnesia, und hierdurch unterscheidet sie sich wesentlich von den übrigen alkalischen Erden, die in Betreff des Löslichkeitsverhältnisses in folgender Reihe stehen: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Befeuchtet man die Magnesia oder eines ihrer Salze mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd und

erhitzt sie vor dem Löthrohr auf einem Platindraht, so färben sie sich schön rosenroth, welches Verhalten keiner der übrigen Körper zeigt und wodurch die Magnesia leicht erkannt werden kann.

Mit Säuren verbindet die Magnesia sich zu Salzen, von denen die meisten in Wasser leicht löslich und krystallisirbar sind, während andere unlöslich und theils krystallinisch, theils amorph sind. Die löslichen Salze zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen sehr bitteren Geschmack besitzen, woher der Name **Bittererde**, **Bittersalz**.

Neuerdings hat man die Magnesia als Material zur Fabrikation von Schmelztiegeln empfohlen.

Verhalten der Magnesiasalze gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium..	Kein Niederschlag.
Ammoniak.............	In neutralen Lösungen wird die Hälfte als Hydrat gefällt, die andere Hälfte verbindet sich zu einem löslichen Doppelsalz. In sauren oder salmiakhaltigen Lösungen kein Niederschlag, weil die Gesammtmenge der Magnesia sich mit dem Ammonsalz zu einem löslichen Doppelsalz verbindet.
Kali und Natron, Aetzbaryt und Aetzkalk....	Weißer Niederschlag von Magnesiahydrat. Ammonsalze verhindern die Fällung.
Kohlensaures Natron.	Weißer Niederschlag von basisch-kohlensaurer Magnesia. In der Kälte unvollständige Fällung. Ammonsalze verhindern die Entstehung des Niederschlags.
Oxalsaures Ammon.	Bei Gegenwart von Ammonsalzen kein Niederschlag. Unterscheidung von Kalk.
Phosphors. Natron....	Weißer amorpher Niederschlag in nicht zu verdünnter Lösung von phosphorsaurer Magnesia. Bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonsalzen krystallinische phosphorsaure Ammonmagnesia.
Kalkwasser............	Fällt Magnesiahydrat.

Schwefelmagnesium, MgS, mit 42,9 Mg und 57,1 S. Entsteht, wenn man Magnesia in einem Schiffchen von Gaskohle in ein Porzellanrohr bringt, es darin zum Rothglühen erhitzt und den Dampf von Schwefelkohlenstoff darüber leitet. Es findet dabei folgende Zersetzung Statt:

$$\underbrace{2\,MgO}_{\text{Magnesia.}} + \underbrace{CS_2}_{\text{Schwefelkohlenstoff.}} = \underbrace{2\,MgS}_{\text{Schwefelmagnesium.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, wird das Schwefelmagnesium zersetzt in Schwefelwasserstoff und sich abscheidende Magnesia; es ist daher weder auf nassem Wege darzustellen, noch in Lösungen zu verwenden. Praktische Anwendung findet diese Verbindung nicht.

Phosphormagnesium, Mg_3P oder $\overset{''}{Mg}_3P_2$. Man erhält diese Verbindung nach **Blunt** dadurch, daß man in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase über fein vertheiltes Magnesium (Magnesiumfeile) die Dämpfe von Phosphor leitet, als flockiges, dem Lampenruß ähnliches Pulver (Chem. Centralbl. 1865, S. 912). Diese Verbindung ist in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser selbst in der Hitze unlöslich, löst sich aber in kochender Salpetersäure auf. **Parkinson** erhielt durch Zusammenschmelzen von Magnesium mit amorphem Phosphor unter lebhafter Reaction ein stahlgraues, hartes, sprödes Phosphormagnesium, welches ebenfalls nach der Formel Mg_3P zusammengesetzt war, aber im Gegensatze zu dem **Blunt**'schen Präparate sich schon an der Luft rasch verändert, und durch Wasser sowie Salzsäure augenblicklich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt wurde (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 101, S. 377).

Stickstoffmagnesium, Mg_3N oder $\overset{''}{Mg}_3N_2$. **Deville** beobachtete zuerst *), daß meistens in dem rohen Magnesium eine eigenthümliche, bei der Destillation desselben in gelben, sehr vergänglichen Nadeln sublimirende Verbindung enthalten sei, welche bei dem Liegen des Metalles an feuchter Luft unter Bildung von Magnesia die Entwicklung von Ammoniak veranlasse, und hielt diese für eine Verbindung von Magnesium mit Stickstoff. **Briegleb** und **Geuther** **), welche sich später ausführlich mit der Darstellung von Stickstoffmagnesium beschäftigt haben, heben hervor, daß sie niemals etwas Derartiges zu beobachten Gelegenheit hatten. Nach ihnen erhält man das wahre Stickstoffmagnesium durch Leiten von Stickgas über zum Glühen erhitzte Magnesiumfeile als eine grünlich gelbe, amorphe, beim Erhitzen zuerst bräunlich gelb, dann braungelb werdende Masse, welche durch Sauerstoff, Wasser, Säuren u. s. w. leicht zu Magnesia resp. Magnesiasalz und Ammonsalz zersetzt wird. Durch Behandlung von Magnesium mit Ammoniakgas werden ebenfalls stickstoffhaltige Producte von unbekannter Zusammensetzung gebildet.

Siliciummagnesium. Dieser Körper ist zuerst von **Wöhler** (Handwörterbuch der Chemie, Bd. 7, S. 981) dargestellt worden; er entsteht beim Erhitzen von Silicium mit Magnesium oder eines Gemenges von Chlormagnesium, Kieselfluornatrium, Chlornatrium mit Natrium. **Geuther** giebt neuerdings folgende Vorschrift. Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas Kochsalz in Pulverform, schüttet darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches von 7 Grm. Kieselfluornatrium und $2^1/_2$ Grm. vorher geschmolzenem Kochsalz, legt darauf $2^1/_2$ Grm. Magnesium und schüttet dann das übrige Gemisch zu, so daß

*) Vergl. Notice des travaux de M. H. Sainte-Claire Deville, Paris 1857, und Jahresbericht der Chemie 1863, S. 190.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 228; auch Chem. Centralbl. 1862, S. 791.

das Magnesium ganz davon bedeckt ist. Nun giebt man rasch Feuer und läßt, wenn das Reactionsgeräusch vorüber ist, noch 5 bis 8 Minuten im Feuer; nachdem man mit einem Pfeifenstiele tüchtig umgerührt hat, läßt man erkalten. Bei dem Zerschlagen des Tiegels findet man dann einen einzigen mit Silicium-Magnesium-Krystallen beladenen Magnesium-Regulus; aus diesem entfernt man letzteres durch Salmiaklösung; die isolirten Krystalle werden schließlich mechanisch durch Reiben von ihrem Kieselsäureüberzuge befreit. Sie bilden bleigraue, wahrscheinlich reguläre, sehr harte Oktaeder, welche im Wasser untersinken, von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoff, Siliciumwasserstoff, in Siliciumoxyd übergeführt werden. Wöhler gab ihnen die Formel Mg_2Si, Geuther corrigirte diese in Mg_5Si_2 (Chem. Centralbl. 1865, S. 1041).

Chlormagnesium, MgCl oder $\overset{\prime\prime}{Mg}Cl_2$ mit 25,26 Mg und 74,14 Cl. — Darstellung. Es kommt in Lösung vielfach in der Natur vor, z. B. im Meerwasser, in Mineralwässern und Salzsoolen. Das Feuchtwerden des Kochsalzes rührt von einem Gehalte an Chlormagnesium her. Wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser kann man es leicht von anderen Salzen durch Krystallisation trennen und aus den letzten Mutterlaugen abscheiden. Das dabei zu befolgende Verfahren muß natürlich je nach den übrigen Beimengungen modificirt werden; wir wollen daher hier nur ein Beispiel anführen, um zu zeigen, auf welche Weise man solche Flüssigkeiten zugutemacht; wir wählen dazu die Mutterlauge der Saline Neusalzwerk bei Minden. Auf dem Salzwerke ist der Kochsalzgehalt so weit ausgebeutet, als noch verkäufliches Salz zu erhalten ist. Bei weiterem langsamen Versieden fällt noch viel Kochsalz, doch dieses enthält schon mehr oder weniger Magnesiaverbindungen, wodurch ihm ein bitterer Geschmack ertheilt wird, der es ungenießbar macht, der seine Verwendung zur Sodafabrikation aber nicht hindert. Nach hinreichend langem Sieden erscheint auf der Oberfläche der Flüssigkeit statt der kleinen Kochsalzkrystalle eine glänzende Haut, die den ganzen Spiegel bedeckt. Sobald man dieses bemerkt, läßt man die Lauge in große, in die Erde eingesenkte hölzerne Kasten fließen, worin sich nach 10 bis 12 Tagen eine reichliche Krystallisation eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia abgeschieden hat. Die davon abgezogene Mutterlauge wird wieder eingedampft, bis sie siedendheiß 40° B. zeigt; beim Erkalten scheidet sich in den Krystallisationsgefäßen Chlormagnesium ab. Die letzte Mutterlauge ist nun noch mit Chlormagnesium gesättigt, sie enthält aber auch eine nicht unbeträchtliche Menge von Brommagnesium. Aus letzterem gewinnt man das Brom, indem man die Flüssigkeit in einem bleiernen Destillationsapparat zum Sieden erhitzt und Chlorgas einleitet. Die dabei verbleibende Mutterlauge liefert bei neuer Verdunstung wieder Chlormagnesium und kann bis zum letzten Tropfen aufgearbeitet werden.

Nach einem anderen Verfahren, welches ebendaselbst befolgt wird, setzt man die ursprünglichen Mutterlaugen, so wie sie von der Saline erhalten werden, während des Winters in großen hölzernen Reservoirs der Frostkälte aus. Die darin enthaltene schwefelsaure Magnesia zersetzt sich dabei mit dem Chlornatrium und bildet schwefelsaures Natron, welches in prächtigen fußlangen Krystallen sich ausscheidet, und Chlormagnesium. Die weitere Verarbeitung ist dann wie oben beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß man unmittelbar nach der Abscheidung des Kochsalzes das Chlormagnesium auskrystallisiren lassen kann, weil das Doppelsalz von schwefelsaurem Magnesia-Natron nicht mehr existirt. In vollkommen reinem Zustande erhält man Chlormagnesium durch Auflösen von reiner Magnesia oder Magnesia alba in Salzsäure u. s. w.

Eigenschaften. Das Chlormagnesium krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser und hat daher die Formel $MgCl + 6HO$. Es absorbirt Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in 0,6 Th. kaltem oder 0,273 Th. heißem Wasser; auch in Alkohol ist es löslich. Schon bei 120° verliert es sein Krystallwasser vollständig, dabei tritt aber eine Zersetzung ein, denn es entweicht nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure, die durch Austausch der Bestandtheile des Chlormagnesiums und des Wassers entstanden ist:

$$\underbrace{MgCl}_{\text{Chlormagnesium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{MgO}_{\text{Magnesia.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}$$

Je länger man erhitzt, um so vollständiger ist die Zersetzung; beim Glühen bleibt fast reine Magnesia mit nur geringen Spuren von Chlormagnesium zurück. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich durch dieses Verhalten das Chlormagnesium von den Chlorüren der anderen Erdalkalimetalle auf das Bestimmteste unterscheidet und sich dadurch an die Chlorüre der Erdmetalle anschließt. Jene erleiden bekanntlich erst bei anhaltendem Glühen eine ähnliche geringe Zersetzung.

Wasserfrei läßt sich daher das Chlormagnesium durch Verdampfen seiner Lösung nicht erhalten. Man muß deshalb zur Darstellung der Verbindung, wie man sie z. B. zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums gebraucht, einen Umweg einschlagen. Es sind dazu verschiedene Modificationen vorgeschlagen worden, von denen die von Liebig empfohlene die einfachste ist. Man vermischt eine Lösung von Chlormagnesium mit so viel Salmiak, als sie wasserfreies Chlormagnesium enthält, verdampft sie zur Trockne und erhitzt sie, bis Salmiak zu verdampfen beginnt, pulvert den Rückstand rasch in einer erwärmten Reibschale und trägt ihn portionenweise in einen Platintiegel, den man zum Glühen erhitzt. Der Salmiak verflüchtigt sich vollständig und das Chlormagnesium schmilzt zu einer wasserhellen Masse zusammen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die getrocknete Mischung von Chlormagnesium und Salmiak zieht begierig aus der Luft Feuchtigkeit an; bringt man sie dann in diesem Zustande in das schon geschmolzene Chlormagnesium, so wird wieder eine Zersetzung eintreten. Um diese zu umgehen, bringt Bunsen die ganze Masse auf einmal in einen geräumigen hessischen Tiegel, auf dessen Boden man eine Platinschale so gestellt hat, daß ihre Wände genau an den Wänden des Tiegels anliegen. Durch die Verdampfung des Salmiaks bildet sich ein freier Raum, so daß das geschmol-

zene Chlormagnesium sich in der Platinschale ansammeln kann, ohne mit dem Tiegel in Berührung zu kommen.

Chlorkaliummagnesium und **Chlorcalciummagnesium.** Mit Chlorkalium bildet das Chlormagnesium ein in Rhomben krystallisirendes Doppelsalz, welches der Formel $KaCl + 2\,MgCl + 12\,aq.$ oder $KaCl\,.\,\overset{''}{M}gCl_2 + 6\,H_2O$ entspricht. Dasselbe scheidet sich bei weiterem Verdampfen der sehr concentrirten Mutterlauge des Seewassers und mancher Salzsoolen aus und findet sich als Carnallit in bedeutender Menge in den Steinsalzlagern Staßfurts, seltener in ganz reinem Zustande, farblos, wasserklar, meist durch mikroskopische Schüppchen von Eisenoxyd röthlich gefärbt. Es wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt; das Chlormagnesium zerfließt und Chlorkalium bleibt zurück. Neben dem Carnallit, der, wie oben erwähnt, zur Darstellung des Magnesiums benutzt werden kann, kommt in den Steinsalzlagern Staßfurts in geringerer Menge ein analog zusammengesetztes Doppelsalz von Chlormagnesium mit Chlorcalcium: $CaCl\,.\,2\,MgCl + 12\,aq.$ oder $\overset{''}{C}aCl_2\,.\,2\,\overset{''}{M}gCl_2 + 12\,H_2O$, in wachs- oder honiggelben Massen vor, welchem Rammelsberg seiner leichten Zerfließlichkeit halber den Namen Tachhydrit gegeben hat.

Chlorammonmagnesium. Mit Chlorammon giebt das Chlormagnesium ein den vorigen Verbindungen analoges Doppelsalz von der Formel $NH_4Cl\,.\,2\,MgCl + 12\,aq.$ oder $AmCl\,.\,\overset{''}{M}gCl_2 + 6\,H_2O$. Man erhält es, wenn man zu einer Lösung von Chlormagnesium (Lösung von Magnesia alba in Salzsäure) Ammoniakflüssigkeit setzt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage von Magnesiahydrat abfiltrirt ($3\,MgCl + 2\,NH_3 + 2\,HO$ geben $AmCl(NH_4Cl + 2\,MgCl) + MgO\,.\,HO$) und zur Krystallisation dampft. Es läßt sich auch darstellen, indem man 2 Th. Salzsäure mit Magnesia alba und 1 Th. derselben Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, mischt und verdampft. Es bildet kleine Rhomben; beim Erhitzen auf 100° C. verliert es 4 Aeq. Krystallwasser. Beim Schmelzen bleibt Chlormagnesium zurück. Die Auflösung desselben dient als Reagens auf Phosphorsäure.

Von Sorel ist in jüngster Zeit ein aus Chlormagnesium und Magnesia bestehender Kitt dargestellt und von ihm zur Fabrikation der verschiedenartigsten Gegenstände, z. B. künstlichen Elfenbeins, Billardkugeln, Marmors, künstlicher Steine u. a. m. empfohlen worden. Der Cement, welcher dem Wasser widersteht, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlormagnesium von 20 bis 30° B. mit gebrannter Magnesia versetzt, bis eine breiige Masse entsteht. Diese erhärtet nach und nach, wie ein Gemisch von Chlorzink und Zinkoxyd, welches bekanntlich ebenfalls als Kitt Verwendung findet, und zeichnet sich durch ihre Härte und Weiße vor den bekannten Cementen aus *).

Jodmagnesium, MgJ oder $\overset{''}{M}gJ_2$, mit 8,63 Mg und 91,37 J, und **Brommagnesium,** $MgBr$ oder $\overset{''}{M}gBr_2$ mit 13,04 Mg und 86,96 Br, im Meerwasser und in Salzsoolen vorkommend, sind in jeder Beziehung dem Chlormagnesium ähnlich und noch leichter in Wasser löslich als dieses.

Kohlensaure Magnesia, $MgO\,.\,CO_2$ oder $C\overset{''}{M}gO_3$, auch $\left.\begin{matrix}CO\\Mg\end{matrix}\right\}O_2$, mit 38,47 MgO und 61,55 CO_2. Die neutrale Verbindung kommt in der Natur vor als Magnesit, meistens rein, mit nur geringen Beimengungen von Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, an einigen Orten mit mehr kieseligen Bestandtheilen, Serpentin u. s. w., und führt dann den Namen Magnesitfels. Der reine Magnesit ist weiß, von erdigem Bruche, seltener in rhomboedrischen Krystallen, ähnlich denen des kohlensauren Kalkes (Polkantenwinkel: 107° 28′), manchmal gelblich, grünlich, oder grau gefärbt. Selten krystallisirt, gewöhnlich erdig, fein- bis grobkörnig. Folgende Tabelle zeigt seine Zusammensetzung:

	Magnesia.	Kohlensäure.	Kohlens. Kalk.	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	Thonerde.	Alkalien.	Kieselsäure.	Wasser.	Summa.
1)	51,026	49,492	—	Spur	—	Spur	—	—	—	100,518
2)	47,29	51,44	—	—	0,78	—	—	Spur	0,47	99,98
3)	46,90	51,44	—	—	1,41	—	—	0,25	—	100,00
					$FeO\,.\,CO_2$					
4)	89,22		3,89	—	5,10	—	—	1,29	—	99,50
5)	85,44		3,16	—	6,24	—	—	3,55	—	98,39
6)	99,40		0,60	—	—	—	—	—	—	100,00
					FeO					
7)	45,36	50,79	—	—	2,26	1,12	—	—	0,46	99,99
					$FeO\,.\,CO_2$					
8)	79,00		2,00	—	1,26	—	—	16,78	—	99,04
9)	94,77		0,86	—	1,54	—	—	2,83	—	100,00
10)	99,22		Spur	—	0,69	—	—	0,09	—	100,00
			CaO							
11)	46,12	50,64	0,35	—	—	0,26	1,09	0,23	0,16	98,85
12)	94,46		Spur	Spur	—	—	—	4,00	1,00	99,66
13)	47,64	52,35	—		—	—	—	—	—	99,99

1) Von Griechenland nach Brunner; 2) gelber, durchsichtiger, krystallisirter Magnesit von Lofthus bei ...um; 3) weißer, opaker Magnesit von demselben Ort nach Marchand und Scheerer; 4) weißer, 5) grauer krystallinischer Magnesit vom Semmering; 6) von Reichenstein in Schlesien nach Hauer; 7) Ausfül-

*) Vergl. Dingler's Journ. 185, 292.

lungsmasse eines sehr großen Blasenraums im Melaphyrmandelstein von Taunhof bei Zwickau nach Jenisch; 8) derber Magnesit mit muschligem Bruch von Adolphsthal bei Krumau in Böhmen nach Hauer; 9) und 10) aus der Gegend von Bruch in Steiermark nach Hauer; 11) von Madras nach Pfeiffer; 12) amorpher Magnesit aus der Gegend von Zlabings in Mähren nach Hauer; 13) von Frankenstein in Schlesien nach Scheerer.

Außerdem findet sich der Magnesit zu Baumgarten und Frankenstein in Schlesien, zu Hrubschitz in Mähren, zu Kraubot in Steyermark, zu Baldissero in Piemont. Der von Frankenstein zeichnet sich durch seine Reinheit aus; er ist ein ausgezeichnetes Material zur Entwicklung von Kohlensäure und Darstellung von Bittersalz. Er ist ohne Zweifel durch Zersetzung von Serpentin entstanden.

Darstellung. Vermischt man eine Lösung eines Magnesiasalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali, so erhält man einen Niederschlag, der nicht die neutrale Verbindung von Magnesia und Kohlensäure ist, sondern je nach der Temperatur und Concentration der Lösung eine wechselnde Zusammensetzung besitzt und als ein basisches kohlensaures Salz mit mehr oder weniger Krystallwasser angesehen werden kann. Dieses ist die im Handel vorkommende kohlensaure Magnesia, die Magnesia alba, Magnesia carbonica (auch Magnesia salis amarae) der Officinen. Aus der von diesem Salze abfiltrirten Lösung krystallisirt nach einiger Zeit unter Abdunsten von Kohlensäure das neutrale kohlensaure Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser $MgO \cdot CO_2 + 3HO$, in warzenförmig gruppirten zarten Nadeln heraus. Dieses Salz erhält man auch dadurch, daß man Magnesia alba in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Kohlensäure leitet. Es entsteht eine Lösung von doppelt kohlensaurer Magnesia, aus welcher beim Stehen an der Luft sich das neutrale Salz abscheidet.

Zur Darstellung der Magnesia alba benutzt man entweder schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) oder Chlormagnesium, sowie man sie aus Mineralwässern, Salzsoolen oder aus den Mutterlaugen des Meerwassers erhält. Enthalten diese nur Magnesia-, nicht aber auch Kalksalze, so ist die Verarbeitung ungemein einfach, man kann dann die Laugen entweder direct verwenden, besser aber das Chlormagnesium durch Krystallisation abscheiden, weil dann der größte Theil der organischen humusartigen Verbindungen in die letzten Mutterlaugen gebracht wird. Es ist dies namentlich dann wünschenswerth, wenn die kohlensaure Magnesia zur Darstellung der gebrannten Magnesia dienen soll, weil diese sonst durch das Verkohlen dieser Substanzen leicht etwas gefärbt wird. Umständlicher wird das Verfahren durch Gegenwart von Chlorcalcium; dieses muß entfernt werden, weil es sonst bei der Fällung in kohlensauren Kalk verwandelt wird, welcher sich der Magnesia beimischen würde. Es kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen, entweder indem man die Lauge mit etwas schwefelsaurem Natron vermischt, wodurch das Chlorcalcium in schwefelsauren Kalk verwandelt wird, der in der concentrirten Flüssigkeit unlöslich ist; nach der Filtration hat man dann eine Lösung von Chlormagnesium mit etwas Kochsalz und überschüssigem schwefelsaurem Natron, die aber beide keinen Einfluß haben. Oder man vermischt die Lauge, in der sich Chlormagnesium und Chlorcalcium finden, mit einem schwachen Ueberschuß von dünner Kalkmilch; alle Magnesia wird dadurch als Hydrat gefällt, dieses wird mit Wasser so lange gewaschen, bis dasselbe keine Chlorverbindungen mehr aufnimmt und also mit salpetersaurem Silber keine oder nur noch eine sehr schwache Trübung hervorbringt. Löst man dann das Magnesiahydrat in Schwefelsäure, so verwandelt sich der überschüssig zugesetzte Kalk in schwefelsauren Kalk, der ungelöst zurückbleibt.

Man stellt an dieses Präparat die Anforderung, daß es nach dem Trocknen eine höchst lockere, dennoch aber zusammenhängende Masse bilde; um dieses zu erreichen, sind bei der Fabrikation verschiedene Vorsichtsmaßregeln erforderlich, die wesentlich von denen abweichen, die sich in den meisten Lehrbüchern angeführt finden. Man hat dafür zu sorgen, daß man anfangs einen dichten Niederschlag erzeuge, der erst vollständig ausgewaschen und dann erst in den Zustand der Lockerheit gebracht wird, welchen das verkäufliche Product haben muß. Wollte man umgekehrt verfahren, so würde der Niederschlag während des Auswaschens sich verdichten und statt nach dem Trocknen eine lockere voluminöse Masse darzustellen, nur ein schweres, dichtes Präparat hinterlassen. Ebenso irrthümlich ist die Angabe, daß man durch ein Gefrierenlassen des Niederschlags eine richtig beschaffene Magnesia darstellen könne. Man wird dadurch allerdings zur Auflockerung der Masse beitragen, die gefrorenen Stücke sind aber so bröcklig, daß sie beim leisesten Druck, durch jede Berührung zerfallen und daher nicht in die Form der viereckigen Brote gebracht werden können, in welcher die Magnesia in den Handel kommt.

Ein allen Anforderungen genügendes Präparat erhält man auf folgende Weise: Krystallisirtes Chlormagnesium wird in so viel Wasser gelöst, daß die Lauge 28° B. zeigt; um einen geringen Eisengehalt zu entfernen, fügt man dann so viel Schwefelnatrium, erhalten durch Kochen von Aetznatronlauge mit Schwefel, hinzu, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit sich bei der Prüfung mit Schwefelammonium als völlig frei von Eisen erweist. Die Lauge wird dann durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt und in einen geräumigen hölzernen Bottich, den sie aber höchstens zur Hälfte erfüllen darf, gebracht, und hier wird sie mit einer Lösung von krystallisirter Soda von 24° B. vermischt, bis nur noch eine geringe Menge des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt. Man giebt der krystallisirten Soda den Vorzug vor der calcinirten, weil letztere meistens mehr oder weniger Aetznatron enthält, welches zur Verdichtung des Niederschlages beiträgt. Die Hinzufügung der Sodalauge muß allmälig und unter heftigstem Umrühren der Flüssigkeit geschehen, weil bei plötzlichem Vermischen sich dichte Klumpen des Niederschlags ausscheiden würden und eine ungleichförmige Masse erhalten werden würde. Nach 24 Stunden hat sich der anfangs sehr voluminöse Niederschlag etwas verdichtet, man zieht die darüber stehende Flüssigkeit mit einem Heber ab und bringt die weiße Masse in einen kleinen Bottich, der am Boden mit einer Abflußöffnung versehen ist und in dem nur einige Zoll vom Boden ein

durchlöcherter, mit Leinen überspannter Deckel liegt, der als Filter dient. Die Flüssigkeit trennt sich darin bald von dem Niederschlag; sobald aus der unteren Oeffnung nichts mehr abfließt, füllt man den Bottich mit reinem Wasser, mit der Vorsicht, daß dieses den Niederschlag nicht aufwühle, sondern allmälig ihn durchdringe und die darin enthaltene Flüssigkeit zum Theil verdränge. Wenn dieses Wasser abgeflossen ist, wird das Volum der Magnesia schon bedeutend geschwunden sein; um dieses noch mehr zu befördern, drückt man sie mit einem nicht zu schweren hölzernen Stampfer gelinde zusammen, füllt den Bottich von Neuem mit Wasser, läßt dieses hindurchfließen, wozu ungefähr 12 Stunden erforderlich sind, bearbeitet die Masse wieder, und diesmal schon etwas kräftiger, mit dem Stampfer, und so fort, bis die ablaufende Flüssigkeit 0° am Aräometer zeigt. Um die letzten Mengen von Kochsalz zu entfernen, wendet man dann destillirtes Wasser an und wäscht damit so lange, bis dieses nach dem Abfließen beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Man sticht den Niederschlag nun mit einer hölzernen Schaufel aus dem Bottich heraus und bringt ihn in einen großen kupfernen Kessel, worin man ihn mit dem wenigstens 25-fachen seines Volums destillirtem Wasser übergießt und erhitzt. Dabei sucht man durch Rühren mit einem hölzernen Spatel die Masse möglichst in dem Wasser zu vertheilen, was namentlich leicht gelingt, je heißer das Wasser wird. Dabei ist erforderlich, daß die Erhitzung möglichst rasch geschehe, weshalb man sich dazu nur eines gut getrockneten Holzes bedient. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf ungefähr 60° C. gestiegen ist, fängt der Niederschlag an sich bedeutend zu verdicken. Bald bemerkt man an den Wänden des Kessels eine geringe Entwicklung von Kohlensäure. Ist die Temperatur noch um wenige Grade höher gestiegen, so macht sich die Entwicklung der Kohlensäure an einer geringen kräuselnden Bewegung der ganzen Oberfläche bemerklich. Dieser Zeitpunkt muß auf das Sorgfältigste beobachtet werden, welches wegen der den Kessel erfüllenden Wasserdämpfe nicht ohne Schwierigkeit ist und nur nach längerer Uebung genau gelingt. Der Kessel wird dann auf einen Augenblick bedeckt, das Feuer rasch in eine vor der Feuerung befindliche Grube gezogen und darin mit Wasser gelöscht. Wenn dieses nicht rasch und im richtigen Momente ausgeführt wird, so kann die ganze Masse der Magnesia dicht und schwer werden.

Während des Erhitzens des Niederschlags wird von anderen Arbeitern ein Seiheapparat vorgerichtet, dessen Boden aus 12 bis 15 Brettern von 6 Zoll Breite und 3 Fuß Länge besteht, die durchlöchert sind und deren Oberfläche mit einem leinenen Tuch so bedeckt ist, daß dieses sich um den Rand herumlegt. Die Bretter passen in den Falz eines hölzernen, 9 Zoll hohen Rahmens, in den sie mit ihren Tüchern hineingelegt werden und so ein großes, flaches Filter bilden. Sobald das Feuer gelöscht ist, schiebt man das Filter unmittelbar an den Kessel; zwei Arbeiter schöpfen dann den breiförmigen Niederschlag mit großen kupfernen Löffeln möglichst rasch auf das Filter. Hier fließt das Wasser ab, zu gleicher Zeit ht aber die Entwicklung der Kohlensäure durch eine ilweise Zersetzung der kohlensauren Magnesia fort und man hat gerade bei der Erwärmung die Temperatur so zu reguliren, daß die Zersetzung erst erfolge, nachdem der größte Theil des Wassers abgeflossen ist, da durch das Entweichen der gasförmigen Kohlensäure der Niederschlag auf dieselbe Weise gelockert wird, wie der Brotteig während des Gährens und Backens. Ist zu stark erhitzt, so geht der größte Theil der Kohlensäure schon im Kessel fort oder das Gas bahnt sich auf dem Filter in großen Blasen seinen Weg, wodurch in beiden Fällen eine Verdichtung herbeigeführt wird. Der Niederschlag wird nur dann locker und zugleich compact, wenn die Zersetzung im Kessel gerade eingeleitet wird, aber auf dem Filter langsam zu Ende geht, wozu gewöhnlich 1 bis 2 Stunden erforderlich sind. Um die zu rasche Abkühlung zu vermeiden, bedeckt man das Filter sofort mit Brettern. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Magnesia erkaltet, man trennt sie dann mit einem dünnen hölzernen Messer von den Wandungen des Filters, nimmt die Seitenwände desselben ab und legt einen dünnen kupfernen Draht zwischen das erste und zweite Brett des Bodens. Indem man diesen nun durch die consistente Masse zieht, schneidet man ein Stück von derselben ab, welches der Breite des Brettes entspricht. Dieses schiebt man auf dem Bocke, worauf das Filter ruht, etwas zur Seite und zerschneidet den übrigen Theil auf dieselbe Weise. Die langen Stücke werden darauf ebenfalls mit einem Draht der Breite nach so zerschnitten, daß Stücke von ungefähr 6 Zoll Länge und 4 Zoll Breite entstehen. Um die zum Filter gehörigen Bretter wieder benutzen zu können, bringt man die Magnesia auf andere Bretter, indem man diese gegen die breite Seite des anderen legt und sie dann um einen rechten Winkel dreht, so daß das aufrecht stehende gelegt wird. Die einzelnen Stücke rückt man vorsichtig um ungefähr einen Zoll weit auseinander und bringt die Bretter mit der darauf befindlichen Masse in einen Raum, worin sie bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft getrocknet werden und wo nur im Winter eine Heizung bis 15° stattfindet. Nach Verlauf mehrerer Monate ist die Magnesia so weit ausgetrocknet, daß sie sich kaum mehr feucht anfühlt; sie wird darauf in einen stärker geheizten Trockenraum gebracht und verweilt darin so lange, bis sie die ihr eigenthümliche Leichtigkeit erlangt hat. Die Stücke werden nun sorgfältig ausgesucht, alle etwas dichteren zurückgelassen, die leichten, lockeren werden mit einem Messer abgeschabt, um den während des langen Trocknens darauf gefallenen Staub zu beseitigen; nachdem die Oberfläche rein geworden ist, nimmt man noch so viel fort, als erforderlich ist, um eine regelmäßige Gestalt der Stücke zu erlangen. Das reine Abschabsel wird durch ein Haarsieb gerieben und dient dann dazu, die beim Verpacken der Stücke entstehenden Zwischenräume auszufüllen. Zum Versand dienen leichte Kisten, die inwendig mit Papier ausgeklebt sind, von 25 und 50 Pfund Inhalt.

In Bilin in Böhmen verarbeitet man nach Oswald das Saidschützer Bitterwasser, indem man es mit dem alkalischen Wasser von Bilin mischt. Das erstere wird zu dem Zweck auf $^1/_{30}$ seines Volums, das letztere auf $^1/_{90}$ seines Volums verdampft. Beide Flüssigkeiten werden geklärt, eine gemessene Quantität des Biliner Wassers wird auf 40° erwärmt und mit dem

Doppelten ihres Volums Saidschützer Wasser vermischt. Der Niederschlag wird in Auslaugefässer gebracht, deren Boden mit Leinwand bedeckt ist. Das Bitterwasser enthält im Wesentlichen schwefelsaure Magnesia; durch die Zersetzung mit dem Biliner Wasser entsteht daher schwefelsaures Natron, welches anfangs mit kaltem, später mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Der Brei wird dann in lange Tröge gebracht, welche auf dem Boden mit Leinwand belegt sind. Sobald die Masse hinreichende Consistenz erlangt hat, stürzt man sie auf Bretter und läßt sie erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Vorwärmofen und hierauf in einem Trockenofen austrocknen. Der letztere besteht aus 40 muffelartigen Behältern, welche durch eine Feuerung erwärmt werden. In jeden Behälter kommen zwei Bretter mit Magnesia. Schließlich wird die Oberfläche der Stücke durch Abkratzen von anhängendem Staube befreit. Das Abgekratzte reinigt man durch Einrühren in Wasser und Absetzenlassen. (Arch. Pharm. [2.] 70, 242; Pharm. Centralbl. 1852, 622; Otto's Lehrb. II, 2, 489.)

Ist die kohlensaure Magnesia nicht für pharmaceutische Zwecke bestimmt, sondern will man sie darstellen, um die reine Magnesia daraus zu fabriciren, so bedarf es aller dieser Vorsichtsmaßregeln nicht. Man fällt dann bei Siedhitze eine Bittersalz- oder Chlormagnesiumlösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron, wäscht den körnigen Niederschlag mit kochendem Wasser aus und trocknet ihn bei jeder beliebigen Temperatur. Auch die für den amerikanischen Markt bestimmte Magnesia wird auf dieselbe Weise dargestellt, da man dort ein festes, schweres Präparat verlangt, welches in compacten Stücken zum augenblicklichen Gebrauch in der Tasche getragen wird.

Ein eigenthümliches Verfahren zur Darstellung der Magnesia befolgt Pattinson in seiner Fabrik zu Washington im Bisthum Durham. Er verwendet dazu den in der dortigen Gegend in großen Massen vorkommenden Dolomit. Dieser wird entweder stark gebrannt und der Kalk mit Wasser ausgezogen zur Fabrikation des Bleioxychlorids; der Rückstand, aus fast reiner Magnesia bestehend, wird zur Bereitung der kohlensauren Magnesia verwendet. Oder er calcinirt den Dolomit nur bei einer Temperatur, bei welcher die kohlensaure Magnesia zwar ihre Kohlensäure verliert, während der kohlensaure Kalk unzersetzt bleibt. Die gewaschene Magnesia oder der calcinirte Magnesit wird dann in einen großen Apparat gebracht, der dem zur Anfertigung der künstlichen Mineralwässer dienenden ähnlich ist, und darin unter hohem Druck mit Kohlensäure behandelt, die durch Verbrennen von Kohks erhalten wird. Die Magnesia soll sich dabei zuerst lösen, während der Kalk so lange zurückbleibt, als noch Magnesia ungelöst ist. Die mit doppeltkohlensaurer Magnesia gesättigte Flüssigkeit wird in einem Kessel zum Kochen gebracht und zwar dadurch, daß man gespannte Dämpfe durch zahlreiche Röhren einströmen läßt. Das zweite Aequivalent Kohlensäure entweicht dabei und es scheidet sich basisch kohlensaure Magnesia aus, welche auf großen Filtern von anhängendem Wasser befreit und dann in einem stark geheizten Raume getrocknet wird. Ein Auswaschen des Niederschlags ist nicht erforderlich, da ihm keine fremden Salze beigemischt sind. Nach dem Trocknen, welches schon nach zwei bis drei Tagen vollendet ist, werden die großen Stücke mittelst einer Centrifugalsäge zerschnitten und in den Handel gebracht. Je nach dem längeren oder kürzeren Erhitzen hat man es in seiner Gewalt, ein schwereres oder leichteres Präparat darzustellen.

Die schwere und die leichte Magnesia unterscheiden sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop dadurch, daß die erstere sandige, aus concentrischen Schichten bestehende Körner bildet, während die leichte Magnesia eine Masse dicht in einander verwobener prismatischer Kryställchen ist. Sie bedürfen ungefähr 2500 Th. kaltes und 9000 Th. kochendes Wasser zur Auflösung.

Die **Zusammensetzung der Magnesia alba** des Handels ist, wie schon oben erwähnt, nach der Fabrikationsweise eine verschiedene, d. h. sie enthält Krystallwasser, Hydratwasser, Magnesia und Kohlensäure in wechselnden Verhältnissen. Am häufigsten kommen Präparate vor, in welchen das Verhältniß der Magnesia zur Kohlensäure wie 5 : 4 oder 4 : 3 ist, während der Gehalt an Hydrat- und Krystallwasser von 5 bis 12 Aeq. variiren kann, z. B.:

$$4\,MgO\,.\,CO_2 + MgO\,.\,HO\,.\,4\,HO$$
$$3\,MgO\,.\,CO_2 + MgO\,.\,HO\,.\,4\,HO.$$

Mit der Erforschung der Zusammensetzung dieser unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Verbindungen hat sich H. Rose hauptsächlich beschäftigt. Wir verweisen auf dessen Originalabhandlung, Poggendorff's Annal. Bd. 83, S. 426.

Kohlensaurer Kalk — Magnesia. Da kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia isomorph sind, so können sie sich selbstverständlich selbst in Krystallen in wechselnden Mengen vertreten. Verbindungen derselben in einfachen Verhältnissen kommen in der Natur vor und führen die Namen Bitterspathe oder Dolomite, während bloße Gemenge der beiden Kohlensäuresalze dolomitische Kalke, Bitterkalke oder kalkhaltige Magnesite genannt werden. Sie dienen als Bausteine und einige thonhaltige Arten derselben werden zur Darstellung von hydraulischen Kalken benutzt. Auch Doppelsalze von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Kali, Natron und Ammon sind gekannt.

Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, Epsomsalz. Wasserfrei $MgO\,.\,SO_3$ oder $S\overset{''}{Mg}O_4$, auch $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\ \overset{''}{Mg}\end{matrix}\right\}O_2$. Krystallisirt $MgO\,.\,SO_3 + 7\,HO$ oder $S\overset{''}{Mg}O_4\,.\,7\,H_2O$, mit 16,26 MgO, 32,52 SO_3 und 51,22 HO.

Vorkommen. Von dem Vorkommen der schwefelsauren Magnesia ist bereits oben im Allgemeinen die Rede gewesen. Sie findet sich in den Mineralwässern, welche Bitterwässer genannt werden, z. B. in denen von Sedlitz, Saidschütz und Püllna in Böhmen und dem von Epsom in England. Die Entstehung dieser Bitterwässer ist das Resultat der Wechselzersetzung von Gips und kohlensaurer Magnesia. Befindet sich eine Auflösung von Gips längere Zeit mit kohlensaurer Magnesia

in Berührung, so entsteht schwefelsaure Magnesia, welche in Lösung geht, und unlöslicher kohlensaurer Kalk:

$$CaO . SO_3 \text{ und } MgO . SO_3 \text{ geben } CaO . CO_2 \text{ und } MgO . SO_3,$$

oder:

$$S\overset{''}{Ca}O_4 + C\overset{''}{Mg}O_3 \text{ geben } S\overset{''}{Mg}O_4 + C\overset{''}{Ca}O_4.$$

In Saidschütz, Sedlitz und Püllna gräbt man Gruben in den Mergel, in welchen sich das Bitterwasser ansammelt; je länger es darin verweilt, um so reichhaltiger wird es natürlich, indem der aus dem Mergel gelöste Gips auf angegebene Weise nach und nach die kohlensaure Magnesia desselben zersetzt. Dieselbe Zersetzung findet auch Statt, wenn gipshaltiges Wasser durch Magnesiakalkstein (Dolomit) sickert; es entsteht ebenfalls ein Bittersalz enthaltendes Wasser und es bilden sich Auswitterungen von Bittersalz, die unter dem Namen Haarsalz bekannt sind.

Beim Austrocknen zahlreicher Seen in der Provinz Toledo in Spanien während der Sommermonate bleibt eine weiße Salzmasse zurück, deren unterste Schicht im Wesentlichen aus einem Doppelsalze von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia besteht. In beträchtlicher Menge findet sich die schwefelsaure Magnesia in den Salzlagern Staßfurts, als Kieserit (S. 472), mit dem Kochsalz theils wechsellagernd, theils auch mit diesem verwachsen. Der Kieserit hat die Zusammensetzung $MgO . SO_3 + HO$ und entspricht dem bei 150° C. getrockneten Bittersalze (siehe unten).

Darstellung. Früher stellte das oben erwähnte (siehe S. 510) Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron oder die Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen das wichtigste Material zur Gewinnung des Bittersalzes dar. Man verwandelte durch Zusatz von Schwefelsäure das Chlormagnesium dieser Laugen in schwefelsaure Magnesia oder fällte auch wohl aus jenen durch Kalkmilch die Magnesia und führte diese in schwefelsaures Salz über. Jetzt gewinnt man bedeutende Mengen von fast chemisch reinem Bittersalz als fast werthloses Nebenproduct bei der Fabrikation künstlicher Mineralwässer, wobei man zur Gewinnung einer reinen Kohlensäure Magnesit (kohlensaure Magnesia) durch Schwefelsäure zersetzt.

Auch der Dolomit, die Doppelverbindung von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Kalke, läßt sich auf Bittersalz verarbeiten. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure entsteht schwefelsaure Magnesia und schwefelsaurer Kalk. Die Lösung des ersteren Salzes wird von dem unlöslichen schwefelsauren Kalk abfiltrirt, eingedampft und krystallisirt. Da hierbei aber die Hälfte der Schwefelsäure nutzlos verloren geht, so pflegt man durch Glühen in einem Kalkofen die Kohlensäure des Dolomits zu verjagen und den größten Theil des Kalks durch Waschen mit Wasser oder durch Behandlung mit Salzsäure zu entfernen. So lange noch Kalk zugegen ist, wird nur dieser gelöst, die Magnesia bleibt ungelöst. Folgende Analysen von Richardson zeigen die Zusammensetzung des rohen und gewaschenen Dolomits von Durham:

Roher Magnesit:

Kohlensäure	47,12
Kalk	27,49
Magnesia	22,22
Unlöslich in Säure	3,17
	100,00

Gebrannter und gewaschener Magnesit:

Kalk	7,34
Magnesia	44,41
Wasser	32,51
Unlöslich in Säure	15,74
	100,00

In der Fabrik zu Jarrow bei South Shields werden jährlich circa 20000 Ctnr. Bittersalz dargestellt. Man bedient sich dort des sogenannten rohen Epsomsalzes, welches aus den Mutterlaugen der Alaunwerke dargestellt wird. Diese Laugen enthalten nach Richardson in 70000 Theilen:

Freie Schwefelsäure	2697,61
Schwefelsaure Magnesia	8190,40
Schwefelsaure Thonerde	852,24
Schwefelsaures Kali	3693,32
Schwefelsaures Manganoxydul	106,06
Schwefelsaures Eisenoxydul	3026,67
	19286,30

Nach dem Verdampfen dieser Lösung krystallisirt ein Gemenge von Salzen, welches folgende Zusammensetzung hat:

	Nach Richardson.
Schwefelsäure	32,26
Magnesia	15,35
Eisenoxydul	1,73
Nickel- und Kobaltoxyd	0,12
Kalk	0,09
Thonerde	1,33
Kali	0,83
Wasser	48,29
	100,00

	Nach Stohmann.
Schwefelsaure Magnesia	27,91
Schwefelsaures Eisenoxydul	8,39
Schwefelsaure Thonerde	2,42
Schwefelsaures Kali	2,85
Freie Schwefelsäure	11,94
Eisenchlorür	0,57
Krystallwasser und Feuchtigkeit	45,35
Sand	0,57
	100,00

Diese Salze werden durch Magnesiahydrat zersetzt, wobei schwefelsaure Magnesia gebildet und Eisenoxydul und Thonerde abgeschieden werden. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Der in geringer Entfernung von der Fabrik in großen Felsmassen zu Tage stehende Dolomit wird bei gelinder Rothgluth im gewöhnlichen Kalkofen gebrannt.

Das Gemenge von gebranntem Kalk und gebrannter Magnesia wird in einem eisernen Bottich unter Wasser von ein paar aufrecht gehenden Mühlsteinen gemahlen, wobei die Erden sich löschen und in einen feinen Schlamm verwandelt werden, der nach dem Trocknen bei 100° folgende Zusammensetzung hat (Stohmann):

Magnesiahydrat	39,48
Kalkhydrat	48,91
Kohlensaurer Kalk	7,30
Eisenoxyd und Thonerde	2,69
Sand und Kieselsäure	2,38
	100,76

Diesen Schlamm bringt man in geräumige Behälter und fügt so viel Salzsäure hinzu, als erforderlich ist, um den größten Theil des Kalks aufzulösen. Darauf füllt man den Behälter bis zum Rande mit Wasser und vertheilt den Niederschlag möglichst in der Flüssigkeit, welches geschieht, indem man ihn durch eine bis zum Boden des Behälters reichende Pumpe aufsaugen und ihn sich wieder in die Flüssigkeit entleeren läßt. Nach einiger Ruhe lagert sich das Magnesiahydrat am Boden ab, man läßt dann das aus vulcanisirtem Kautschuk bestehende Saugrohr einer zweiten Pumpe so weit in die Flüssigkeit hinab, daß dieses nur einige Zoll hoch über dem Niederschlage steht, und entfernt die Chlorcalciumlösung so weit wie möglich. Während man dann Wasser zuströmen läßt, setzt man die erste Pumpe wieder in Bewegung und fährt so fort zu waschen, bis alle löslichen Kalksalze entfernt sind. Eine Probe des bei 100° getrockneten Niederschlages, bei dessen Bereitung aber durch ein Versehen des Arbeiters zu wenig Salzsäure angewendet wurde, hatte folgende Zusammensetzung (Stohmann):

Magnesiahydrat	45,89
Kalkhydrat	31,88
Kohlensaurer Kalk	12,33
Eisenoxyd und Thonerde	4,29
Sand und Kieselsäure	5,61
	100,00

Man bereitet nun eine heiß gesättigte Lösung des rohen Epsomsalzes, indem man dieses in eine große hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Cisterne bringt und ohne Wasser hinzuzufügen Dampf einströmen läßt. Es verdichtet sich dabei eine hinlängliche Masse Wasser, um die leichtlöslichen Salze aufzunehmen. Nach 24-stündigem Stehen ist die Lauge fast völlig klar geworden, man zieht sie dann von dem geringen Bodensatze ab und leitet sie in einen anderen Behälter, worin sie unter Umrühren mit so viel schlammförmigem Magnesiahydrat vermischt wird, bis eine kleine Probe auf Zusatz von Ferrocyankalium keinen blauen Niederschlag mehr giebt, ein Beweis, daß alle Thonerde und Eisenoxydul gefällt sind. Es entsteht dadurch ein grüner Niederschlag, der Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat, Thonerde, schwefelsauren Kalk und die im Ueberschuß zugesetzte Magnesia enthält; durch Absetzenlassen trennt man ihn von der Lösung der schwefelsauren Magnesia, zieht diese mittelst eines Hebers in einen großen eisernen Kessel (alte, schadhaft gewordene, oben geöffnete Dampfkessel werden hierzu zweckmäßig verwendet) und verdampft sie zur Krystallisation. Der Niederschlag wird auf dieselbe Weise mit Wasser gewaschen, wie oben beim Magnesiahydrat beschrieben ist. Das erste Waschwasser wird verdampft, die späteren dienen zum Auslaugen der folgenden Niederschläge. Das Gemisch von Eisenoxydulhydrat u. s. w. wird zur Reinigung des Leuchtgases benutzt.

Die concentrirte Lauge bringt man mittelst eines Hebers auf ein unmittelbar neben den Kesseln befindliches Taylor'sches Filter (in welchem natürlich die Knochenkohle fehlt) und läßt sie von dort durch eine unterirdische Röhrenleitung in hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Krystallisirschiffe von 50 Fuß Länge, 20 Fuß Breite und 1 ½ Fuß Tiefe fließen, worin die Krystallisation auf die gewöhnliche Weise gestört wird. Die Mutterlauge wird wieder verdampft und kann ganz aufgearbeitet werden. Das Salz wird mit etwas Wasser gewaschen, getrocknet und durch ein grobes Sieb geworfen, um alle größeren Stücke zu entfernen.

T. Findeisen (Polyt. Notizblatt 1860, S. 81; Verhandlungen des niederösterreichischen Gewerbevereins 1860, S. 73; auch Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie für 1860, S. 255) verwerthet den Dolomit in etwas anderer Weise zur Darstellung von schwefelsaurer Magnesia.

Das Princip seiner Methode ist folgendes: Glüht man Dolomit — ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk —, sättigt ihn dann mit Kohlensäure und läßt ihn mit Gips gemengt mit Wasser längere Zeit stehen, so setzt sich die kohlensaure Magnesia mit dem Gipse zu unlöslichem kohlensaurem Kalk und löslicher schwefelsaurer Magnesia um; diese wird von dem Wasser aufgenommen und kann durch Eindampfen aus demselben gewonnen werden. Man verfährt in folgender Weise:

Der Dolomit wird in eisernen Retorten bei starker Rothgluth erhitzt, damit die kohlensaure Magnesia zum größten Theile ihrer Kohlensäure beraubt werde. Das Kalkcarbonat behält seine Kohlensäure *). Man läßt nun den geglühten Dolomit mit Wasser befeuchtet längere Zeit an der Luft liegen und mischt ihn während des Befeuchtens oder nach der Anziehung der Kohlensäure mit etwa der Hälfte seines Gewichts an Gipspulver. Genau erfährt man die Menge des zuzusetzenden Gipses, wenn man den trocknen Dolomit vor dem Glühen im verschlossenen Gefäß wägt und nach dem Glühen aus dem Verluste der Kohlensäure den erforderlichen Gips berechnet. Für 11 Gewichtsth. Kohlensäure sind 34 Gewichtsth. wasserfreien Gipses zuzusetzen. Die Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt und aus der Flüssigkeit das Bittersalz durch Eindampfen gewonnen. Der unlösliche Rückstand enthält noch viel unaufgeschlossene, durch den Gips nicht zersetzte kohlensaure Magnesia; er wird von Neuem an die Luft gelegt und nach Wochen oder Monaten wieder ausgelaugt. Durch Wiederholung des Verfahrens wird so schließlich sämmtliche kohlensaure Magnesia in lösliche schwefelsaure Magnesia übergeführt.

Rascher kann man dem geglühten Dolomit auch dadurch die Kohlensäure wieder mittheilen, daß man ihn in der 10- bis 20-fachen Menge Wassers suspendirt und hierdurch so lange Kohlensäure leitet, bis etwas doppeltkohlensaure Magnesia in Auflösung bleibt. Die Flüssigkeit kann dann vortheilhaft zu einer neuen Sättigung

*) Ob in dem geglühten Dolomit Aetzkalk enthalten ist, kann man leicht erfahren, wenn man die Masse mit Wasser auslaugt und den wäßrigen Auszug auf seine Reaction prüft; bräunt dieser Curcumapapier stark, so enthält er kaustischen Kalk.

des geglühten Dolomits mit Kohlensäure genommen werden. Die Kohlensäure entwickelt man entweder durch Verbrennen von Kohlen mittelst atmosphärischer Luft oder auch aus gepulvertem Dolomit durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Meist giebt dieser eine ruhige Entwicklung von Kohlensäure; nur bei Thüringer Dolomiten — Zechsteindolomiten — findet im Augenblicke des Vermischens meist ein Aufschäumen Statt, was vom Gehalte desselben an freiem kohlensaurem Kalk herrührt. Man erhält dann zugleich eine allerdings mit Eisen und Mangan verunreinigte Auflösung von schwefelsaurer Magnesia.

Man kann auch nach diesem Verfahren zugleich kohlensaure Magnesia darstellen. Leitet man durch den in vielem Wasser suspendirten geglühten Dolomit Kohlensäure, und zwar nicht zu lange, so geht in die Flüssigkeit anfangs bloß doppeltkohlensaure Magnesia über; erst später, wenn sämmtliche kohlensaure Magnesia in doppeltkohlensaure übergeführt ist, wird auch Kalk aufgelöst. Erhitzt man dann die Flüssigkeit, so verliert die zweifachkohlensaure Magnesia ein Atom Kohlensäure und es fällt einfachkohlensaures Salz nieder. Auch durch Zusatz von gebrannter Magnesia, welche mit Wasser fein zerrieben ist, kann man die Magnesia niederschlagen. Nach einigen Stunden, während welcher Zeit man öfters umrühren muß, ist die Reaction vollendet.

Endlich ist noch ein Verfahren zu erwähnen, dessen man sich bei Genua bedient. Der Schwefel- und Kupferkies haltende Serpentin des Monte Ramasso wird geröstet, das Product mit Wasser befeuchtet der Luft ausgesetzt, um eine möglichst vollständige Oxydation der Kiese einzuleiten. Durch die beim Rösten gebildete schweflige Säure und die während der Verwitterung entstehende Schwefelsäure wird der im Wesentlichen aus basisch-kieselsaurer Magnesia bestehende Serpentin aufgeschlossen und man erhält beim Auslaugen eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd. Das letzte wird zuerst durch altes Eisen zersetzt, wobei metallisches Kupfer ausgeschieden und Eisenvitriol gebildet wird; das schwefelsaure Eisenoxydul wird durch gebrannten Dolomit zersetzt.

Eigenschaften. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt aus heißer, mäßig concentrirter Lösung beim Erkalten oder Verdunsten in großen vierseitigen rechtwinkligen, mit Zink, Nickel, Eisenvitriol isomorphen Krystallen, welche 7 Aeq. aq. enthalten. 100 Th. Wasser von 0° lösen nach Gay-Lussac 25,76 Th. wasserfreie schwefelsaure Magnesia, für jeden Grad mehr 0,47816 Th. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das gewöhnliche Bittersalz bildet kleine Nadeln, die durch einen geringen Gehalt an Chlormagnesium meistens etwas feucht sind und vollkommen rein Neigung zum Verwittern zeigen. Beim Erhitzen unter 150° verliert es 6 Aeq. Krystallwasser, es bleibt ein Salz von der Zusammensetzung des Kieserits zurück; das 7. Aeq. Wasser, welches von Graham im Gegensatze zu jenen 6 Aeq. eigentlichen Krystallwassers Constitutionswasser, Halhydratwasser genannt worden ist, wird erst bei einer Temperatur von ? ausgetrieben. Dieses läßt sich durch verschiedene ?rtreten, welche dann als Doppelsalze mit nur ?asser angesehen werden können. So z. B.:

$$MgO.SO_3 + KaO.SO_3 + 6HO$$
$$MgO.SO_3 + (NH_4)O.SO_3 + 6HO,$$

oder

$$S\overset{''}{Mg}O_4 + SKa_2O_4 + 6H_2O$$
$$S\overset{''}{Mg}O_4 + S(NH_4)_2O_4 + 6H_2O.$$

Aehnliche Verhältnisse finden bei dem schwefelsauren Zink, dem Eisenvitriol und anderen isomorphen Salzen Statt.

Ein Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Kali-Kalk findet sich in den Staßfurter Bergwerken und führt den Namen Polyhalit. Die schwefelsaure Magnesia ist dimorph, sie kann außer mit 7 Aeq. Wasser noch mit einem anderen Wassergehalte krystallisiren; dampft man eine Lösung von Bittersalz bis zur Krystallhaut ein und läßt man sie an einem warmen Orte krystallisiren, so entstehen kleine von dem gewöhnlichen Bittersalze verschiedene Krystalle, glänzende, bald trübe, milchweiß werdende Prismen, welche nur 6 Aeq. Wasser enthalten. Dieselben Formen erhält man auch, wenn man die Krystalle des gewöhnlichen Salzes bis auf 52° C. erwärmt (Mitscherlich) oder zuweilen, wenn man concentrirte Lösungen derselben kochend heiß in verschlossene Gefäße füllt und ruhig stehen läßt (Löwel). Bisweilen erhält man aber auch Krystalle des gewöhnlichen Salzes mit 7 Aeq. Wasser, die im Aeußern und durch ihre größere Löslichkeit von dem gewöhnlichen Bittersalze sich unterscheiden; Löwel und Marignac hielten diese für eine dritte besondere Form; Kopp zeigte hingegen, daß sie sich auf die Form des gewöhnlichen Bittersalzes zurückführen ließen. Die Krystalle des Salzes mit 6 Aeq. Wasser gehen oft, wenn sie in ihrer Mutterlauge aufbewahrt werden, plötzlich in die des Salzes mit 7 Aeq. Wasser über. Nach Fritzsche erhält man aus einer übersättigten Bittersalzlösung bei mehreren Graden unter 0° große Krystalle mit 12 Aeq. Wasser, von welcher jedoch 5 Aeq. schon wieder austreten, sobald die Temperatur über 0° steigt.

Anwendung. Man gebraucht das Bittersalz in der Medicin als Abführungsmittel; in der Technik verwendet man es (in Spanien) zur Zerlegung des Kochsalzes behuf Darstellung von schwefelsaurem Natron — beim Glühen von Bittersalz und Kochsalz entsteht Magnesia, schwefelsaures Natron und Salzsäure — und in neuerer Zeit hat man es statt des Schwefels zur Gewinnung von schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation vorgeschlagen*). Schwefelsaure Magnesia giebt beim Glühen mit Kohle Kohlenoxyd, Magnesia und schweflige Säure:

$$MgO.SO_3 + C \text{ geben } CO + SO_2 + MgO.$$

Beim Auflösen von wasserfreier schwefelsaurer Magnesia in heißer concentrirter Schwefelsäure erhält man ein saures Salz $MgO.SO_3 + HO.SO_3$ oder $S_2\overset{''}{Mg}H_2O_8 = \left.\begin{matrix}(S\overset{''}{O}_2)_2\\ \overset{''}{Mg}H_2\end{matrix}\right\}O_4$ in glänzenden verschobenen sechsseitigen Tafeln, welche durch Wasser leicht zersetzt werden.

*) Neuerdings wird viel aus Dolomit bereitetes Bittersalz zu Schlichte verbraucht (Polyt. Centralbl. 1867, S. 814).

Unterchlorigsaure Magnesia. Man erhält eine Lösung dieses Salzes dadurch, daß man klare Chlorkalklösung durch Bittersalzlösung fällt oder auch durch Einleiten von Chlorgas in in Wasser suspendirte Magnesia. Bolley hat neuerdings das Salz zum Bleichen zarter Stoffe statt der entsprechenden Natron-Kali- oder Kalksalze anempfohlen. Es beruht die günstigere Wirkung der Lösung theils auf der leichteren Zersetzbarkeit der unterchlorigsauren Magnesia als Salzes mit schwächerer Basis, theils, wegen der Unlöslichkeit der Magnesia in Wasser, auf dem Fehlen der Nebenwirkungen einer ätzenden, alkalischen Basis.

Phosphorsaure Magnesia. Beim Vermischen der kalten und verdünnten Lösungen von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia erhält man einen aus zarten büschelförmigen Prismen bestehenden Niederschlag von sogenannter neutraler phosphorsaurer Magnesia, $2\,MgO \,.\, HO \,.\, PO_5$, oder $P\overset{''}{Mg}HO_4$, auch $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\\ \overset{''}{Mg}H\end{matrix}\right\}O_3$, welcher außerdem 14 Aeq. Krystallwasser enthält; beim Kochen mit Wasser zerlegt sich dieses Salz in ein saures und das basische Salz, von der Formel $3\,MgO \,.\, PO_5 + 5\,HO$ oder $P_2\overset{''}{Mg}_3O_8 + 5\,H_2O$, auch $\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P}O)_2\\ \overset{''}{Mg}_3\end{matrix}\right\}O_6 + 5\,H_2O$. — Phosphorsaure Magnesia kommt in großer Menge in den Cerealien vor und gelangt daraus in den Thierkörper. Nach Genuß von Bier enthält z. B. der Harn nicht unbeträchtliche Mengen von dem Salze. In den sogenannten Darmsteinen der Thiere macht es mitunter einen wesentlichen Bestandtheil aus. Wird eine Lösung von Magnesiasalz mit der Lösung eines gewöhnlichen Phosphorsäuresalzes vermischt und Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuß hinzugefügt, so erhält man einen anfangs voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia. Diese Verbindung kann als neutrales Phosphorsäuresalz (s. oben) angesehen werden, in welchem das dritte Atom sogenannten basischen Wassers durch Ammoniumoxyd oder nach der neueren Ansicht als Phosphorsäure, in welcher von den 3 At. typischen Wasserstoffs 2 At. durch das bivalente Mg, 1 At. durch Ammonium ersetzt sind. Das Salz enthält noch 12 Aeq. HO. Die Formel für dasselbe ist demnach $2\,MgO \,.\, (NH_4)O \,.\, PO_5 + 12\,HO$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\\ \overset{''}{Mg}(NH_4)\end{matrix}\right\}O_3 + 6\,H_2O$. Von den 12 HO können 10 durch gelinde Wärme, ohne daß Ammoniak entweicht, entfernt werden; bei starkem Erhitzen entweicht Wasser und Ammoniak, bei einem bestimmten Grade der Erhitzung unter lebhaftem Erglühen, und es bleibt pyrophosphorsaure Magnesia zurück:

$$2\,MgO \,.\, (NH_4)O \,.\, PO_5 + 12\,HO = 2\,MgO \,.\, PO_5 + 13\,HO + NH_3$$

oder:

$$2\,(P\overset{''}{Mg}[NH_4]O_4 + 6\,H_2O) = P_2\overset{''}{Mg}_2O_7 + 2\,NH_3 + 13\,H_2O.$$

1 Th. phosphorsaure Ammonmagnesia bedarf nach Fresenius 153000 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, um gelöst zu werden, nach Ebermayer 13500 Th. von 23°; in ammoniakhaltigem Wasser hingegen ist sie viel weniger löslich und zwar um so weniger, je mehr Ammoniak dasselbe enthält. Nach Fresenius bedarf 1 Th. 44000 Th. ammoniakalisches Wasser (1 Vol. Wasser $^1/_3$ Vol. Ammoniakgeist). Ein Gehalt an Salmiak erhöht in beiden Fällen die Löslichkeit. Von Säuren wird das Doppelsalz leicht gelöst.

Die phosphorsaure Ammonmagnesia kommt als Fossil im Guano und als Struvit in wohl ausgebildeten bis 2 Grammen schweren farblosen bis gelben, glänzenden, in trockner Luft verwitternden sechsseitigen Prismen (1- und 1-arig) vor. Dieser wurde zuerst nach dem großen Brande in Hamburg 1842 bei dem Umbau der Nicolaikirche in einer 10 bis 12 Fuß mächtigen Moorerdeschicht gefunden. Hier war er im Laufe von Jahrhunderten durch Vermodern einer ursprünglich vorhandenen Düngerlage entstanden. Auch bei Ratzeburg hat man das Mineral gefunden. Die phosphorsaure Ammonmagnesia bildet sich ferner beim Stehen des Harnes von Omnivoren und Fleischfressern aus der in dem Harne vorkommenden phosphorsauren Magnesia und dem bei der Fäulniß auftretenden Ammoniak und bildet häufig die großen Concretionen, welche in dem Körper der Grasfresser als Harnsteine, Darmsteine, Nierensteine, Blasensteine u. a. m. angetroffen werden. Endlich ist zu erwähnen, daß das Salz sowohl zur Erkennung als auch zur quantitativen Bestimmung der Magnesia dient (s. unten).

Borsaure Magnesia. Eine wäßrige Lösung eines Magnesiasalzes wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Boraxlösung gefällt. Beim Erwärmen entsteht ein Niederschlag, welcher sich jedoch beim Erkalten wieder auflöst. Beim Stehen bei 0° erhielt Wöhler aus dieser Flüssigkeit durchscheinende, harte Krystallnadeln des Salzes: $MgO \,.\, BO_3 + 8\,HO$ oder $B_2\overset{''}{Mg}O_4 + 8\,H_2O$. Bei Lüneburg und Segeberg in Holstein hat man ein in Würfeln und daraus abzuleitenden Formen krystallisirendes Borsäuresalz, den Boracit, gefunden, eine Verbindung von borsaurer Magnesia mit Chlormagnesium. Dieselbe Verbindung kommt auch als Gebirgsart bei Staßfurt vor und führt den Namen Staßfurtit (s. Bor).

Kieselsaure Magnesia. Im Mineralreiche findet sich eine Reihe von Verbindungen der Kieselsäure mit Magnesia, die entweder neutrale Silicate nach der Formel $MgO \,.\, SiO_3$ oder $\overset{IV}{Si}\overset{''}{Mg}_2O_4$ sind oder in denen ein Theil der Magnesia durch Kalk oder Alkalien vertreten ist, oder endlich Verbindungen neutraler kieselsaurer Magnesia mit Magnesiahydrat. Die wichtigsten derselben sind:

Speckstein oder Talk: $MgO \,.\, SiO_3$.

Meerschaum: $MgO \,.\, SiO_3 + 2\,HO$.

Amphibol:

$$\left\{\begin{matrix}CaO\\ FeO\\ MgO\\ NaO\\ KaO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}SiO_3\\ Al_2O_3\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}MgO\\ CaO\\ FeO\\ MnO\end{matrix}\right\} 2\left\{\begin{matrix}SiO_3\\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}$$

Die als Grammatit, Strahlstein, Byssolith, Asbest, Antophyllit, Hornblende bekannten Mineralspecies gehören der Classe der Amphibolgesteine an.

Seifenstein, Steatit $2\,(3\,MgO\,.\,2\,SiO_3) + Al_2O_3\,.\,SiO_3 + 10\,HO$.

Serpentin $2\left(3\begin{Bmatrix}MgO\\FeO\end{Bmatrix}2\,SiO_3\right) + 3\left(3\begin{Bmatrix}MgO\\FeO\end{Bmatrix}2\,HO\right)$.

Pyroxen: $3\begin{Bmatrix}CaO\\MgO\\FeO\\MnO\\NaO\end{Bmatrix}2\begin{Bmatrix}SiO_3\\Al_2O_3\end{Bmatrix}$

Hierher gehört auch der Diopsid, Amiant, Malakolith, Augit, Hypersthen, Diallag und Diaklasit.

Quantitative Bestimmung der Magnesia. Man bestimmt die Magnesia fast stets als pyrophosphorsaure Magnesia, indem man sie durch phosphorsaures Natron unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak als phosphorsaure Ammonmagnesia fällt, diese nach 24-stündigem Stehen auf einem Filter sammelt, sie mit ammoniakhaltigem Wasser wäscht, den Niederschlag trocknet, diesen mit Vorsicht in einen Platintiegel schüttet, das Filter auf dem Deckel des Tiegels verbrennt, die Asche in den Tiegel bringt und den Niederschlag anfangs sehr gelinde, später aber zum vollsten Rothglühen erhitzt. Es bleibt dabei phosphorsaure Magnesia zurück, von der 112 Th. 40 Th. Magnesia entsprechen.

Je nach den übrigen Bestandtheilen der Mischung hat man bei der Trennung ein verschiedenes Verfahren anzuwenden.

A. Trennung der Magnesia von Kalk. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak schwach übersättigt und oxalsaures Ammoniak hinzugefügt. Den Niederschlag löst man nochmals in möglichst wenig Salzsäure, erhitzt die Lösung zum Sieden und neutralisirt mit Ammoniak. Man ist dann sicher, eine hinreichende Menge von Ammonsalzen zu haben, um alle Magnesia gelöst zu halten. Das oxalsaure Ammon muß in solcher Menge zugefügt werden, daß es hinreicht, um auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia umzuwandeln.

Man läßt dann 12 Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen, gießt die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und wenig oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlage ab, löst ihn wieder in verdünnter Salzsäure und fällt ihn zum zweiten Male durch überschüssiges Ammon und oxalsaures Ammon. Nach Verlauf von 12 Stunden wird der nun ausschließlich aus oxalsaurem Kalke bestehende Niederschlag auf dem ursprünglichen Filter gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, mit dem Filter in einen Platintiegel gebracht und bei vollem Luftzutritt bis zur vollständigen Verbrennung des Filters erhitzt. Er verwandelt sich dabei in kohlensauren Kalk, der bei starkem Glühen einen Theil seiner Kohlensäure abgiebt; um diesen zu ersetzen, befeuchtet man die geglühte Masse nach dem Erkalten mit einigen Tropfen kohlensauren Ammons und legt ein Stückchen davon in den Tiegel. Man trocknet nun bei sehr gelinder Wärme ein, bis das Ammonsalz verflüchtigt ist, und wägt den kohlensauren Kalk, von welchem 50 Th. 28 Th. Kalk enthalten. In den beiden, d. h. von dem ersten und zweiten Niederschlage erhaltenen Filtraten ist die Magnesia enthalten. Man vereinigt beide, nachdem man das vom zweiten Niederschlage erhaltene, nur wenig Magnesia enthaltende Filtrat vorher eingedampft hat, fügt phosphorsaures Natron und Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, läßt 24 Stunden stehen, sammelt die phosphorsaure Ammonmagnesia auf einem Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser und wägt als pyrophosphorsaure Magnesia. Sind in dem Filtrate viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Bestimmung genauer aus, wenn man diese durch Glühen verjagt (Fresenius). Sind kleine Mengen von Kalk von viel Magnesia zu trennen, so kann man auch zu den in Wasser gelösten schwefelsauren Salzen unter Umrühren absoluten Weingeist, bis eine Trübung entsteht, hinzufügen; es scheidet sich der schwefelsaure Kalk ab, welcher nach einigen Stunden gesammelt, mit Alkohol gewaschen, geglüht und gewogen wird. 68 Gips enthalten 28 Kalk. Im Filtrate ist die Magnesia (Scheerer).

B. Trennung der Magnesia von Kalk und den Alkalien. Der Kalk wird auf dieselbe Weise wie oben bestimmt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, um alle Ammonsalze zu verjagen, mit Wasser übergossen und unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit versetzt man nun mit so viel Barytwasser, bis sie deutlich alkalisch reagirt. Alle Magnesia wird dadurch gefällt, während die Alkalien mit überschüssigem Baryt in Lösung bleiben. Man filtrirt die Magnesia ab, wäscht sie mit Wasser, vermischt das Filtrat mit Schwefelsäure, um allen Baryt auszufällen, filtrirt den schwefelsauren Baryt, verdampft das Filtrat im Platintiegel zur Trockne, glüht es, um überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, wobei man zuletzt ein Stückchen kohlensauren Ammons auf die trockne Masse legt, und wägt die Alkalien als schwefelsaure Salze. Während der Behandlung mit Barytwasser zieht die Lösung gewöhnlich etwas Kohlensäure aus der Luft an, wodurch sich kohlensaurer Baryt ausscheidet, außerdem wird alle Schwefelsäure, welche in der Flüssigkeit zugegen sein könnte, als schwefelsaurer Baryt gefällt, welcher ebenfalls der Magnesia beigemischt sein würde. Um diese zu entfernen, trocknet man den Niederschlag, glüht ihn bis zur Zerstörung des Filters, löst in Salzsäure und fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu. Man filtrirt dann vom schwefelsauren Baryt ab, wäscht diesen mit heißem Wasser aus und fällt im Filtrat die Magnesia auf gewöhnliche Weise als phosphorsaure Ammonmagnesia.

Oder: Die von Kalk- und Ammonsalzen befreite Flüssigkeit, in der sich noch Magnesia und die Alkalimetalle als Chlorüre befinden, wird mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd vermischt, zur Trockne verdampft und so

lange unter einem stark ziehenden Schornsteine gelinde geglüht, bis alle Quecksilberverbindungen verflüchtigt sind. Das Chlormagnesium wird dabei zersetzt und reine Magnesia abgeschieden, von der die Chlorüre der Alkalimetalle durch Waschen mit Wasser getrennt und durch Verdampfen zur Trockne bestimmt werden. Die Magnesia wird getrocknet, bis zur Verbrennung des Filters geglüht und als solche gewogen.

Oder: Nach der Abscheidung des Kalkes fällt man die Magnesia durch phosphorsaures Ammon, von welchem nur ein geringer Ueberschuß zugesetzt wird. Aus dem Filtrate entfernt man zunächst das freie Ammon durch Eindampfen und schlägt dann die Phosphorsäure mit essigsaurem Blei als eine Verbindung von phosphorsaurem Blei und Chlorblei nieder. Man filtrirt, entfernt aus der noch heißen Flüssigkeit das überschüssige Bleioxyd mit Ammon und kohlensaurem Ammon und bestimmt im Filtrate Kali und Natron. Man kann auch die überschüssige Phosphorsäure mit Silberoxyd entfernen; in welchem Falle man das von der phosphorsauren Ammonmagnesia erhaltene Filtrat nach dem Eindampfen glüht, in Wasser löst und mit salpetersaurem und wenig überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd mischt. Aus dem Filtrate wird das überschüssige Silber durch Salzsäure fortgeschafft. Der aus kohlensaurer Magnesia, kohlensaurem Silberoxyd, Chlorsilber bestehende Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt, um alles Silber in Chlorsilber überzuführen; das Filtrat davon enthält Chlormagnesium.

Oder: Die Lösung der Chlormetalle wird mit überschüssiger Oxalsäure gemischt, eingedampft, in einer Platinschale geglüht. Dabei wird Chlormagnesium vollständig, die Chlorkalimetalle theilweise in oxalsaure Salze übergeführt, welche beim Glühen kohlensaure Alkalien und Magnesia liefern. Aus dem Rückstande zieht man erstere durch siedendes Wasser aus. Die Magnesia wird als solche gewogen. Sind die Basen als schwefelsaure Salze vorhanden, so fügt man zu der kochenden Lösung Chlorbarium, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat ein mit überschüssiger Oxalsäure und verfährt wie oben. Es bleibt dann Magnesia mit kohlensaurem Baryt ungelöst, welche durch Schwefelsäure getrennt werden (die Trennung der Alkalien vergl. Kali und Natron).

C. Trennung der Magnesia von Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk und den Alkalien. In einer besonderen Probe bestimmt man das Eisen durch übermangansaures Kali. Ist nur wenig Eisen zugegen, welches zur Bindung der Phosphorsäure nicht hinreicht, so fügt man einen Ueberschuß von Eisenchlorid hinzu, neutralisirt die Flüssigkeit möglichst vollständig mit Ammoniak, vermischt sie dann mit essigsaurem Ammon und erhitzt zum Kochen, wobei man etwas Essigsäure zusetzt. Alles Eisenoxyd wird dabei mit der Phosphorsäure verbunden ausgeschieden. Die essigsaure Lösung von Kalk, Magnesia und den Alkalien wird abfiltrirt, der Eisenniederschlag mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Man löst ihn in Salzsäure, reducirt das Eisenchlorid durch Behandlung mit metallischem Zink zu Chlorür und bestimmt darin die Menge des Eisens mit übermangansaurem Kali. Die Quantität des danach berechneten Eisenoxyds wird von dem Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure abgezogen, wobei die Differenz die Menge der anwesenden Phosphorsäure ergiebt. Aus der essigsauren Lösung wird der Kalk durch oxalsaures Ammon gefällt und die Magnesia von den Alkalien nach einer der oben beschriebenen Methoden getrennt.

D. Trennung der Magnesia von Kalk, Baryt und Strontian. Man versetzt die Lösung der Chloride mit so viel Chlorammonium, daß die Magnesia nicht gefällt werden kann, verdünnt stark und fügt etwas Ammon, dann kohlensaures Ammon im geringen Ueberschusse hinzu. In den Niederschlag gehen die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk ein; das Filtrat enthält die Magnesia. Aus ihm fällt man dieselbe durch phosphorsaures Natron. Oder man fügt zu der verdünnten Auflösung der vier Erden Schwefelsäure, um schwefelsauren Baryt und Strontian abzuscheiden. Im Filtrat hat man schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Magnesia, die man auf gewöhnliche Weise trennt und bestimmt. Der schwefelsaure Baryt und Strontian wird nun bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon 12 Stunden lang hingestellt, die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der Rückstand auf gleiche Weise noch mehrmals behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen und in dem feuchten Niederschlage der unzersetzte schwefelsaure Baryt durch kalte verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlensauren Strontian getrennt. 116,5 Gewichtsth. schwefelsauren Baryts enthalten 76,5 Gewichtsth. Baryt. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Gemenges beider schwefelsauren Salze und dem Gewichte des schwefelsauren Baryts ergiebt die Menge des schwefelsauren Strontians. 91,8 Gewichtsth. schwefelsaures Strontian enthalten 51,8 Gewichtsth. Strontian.

Robert Otto.

Mangan.

Atomgewicht 27,5. Symbol Mn.

Mangan. — Geschichtliches. Eine Verbindung des Mangans, der Braunstein, ist schon lange bekannt. Er wird vielfach von Plinius erwähnt und dieser beschreibt auch die Anwendung desselben zur Entfärbung des Glases. Der Braunstein wurde lange Zeit mit dem Magneteisenstein verwechselt, doch es war Plinius schon bekannt, daß der Braunstein keine magnetischen Eigenschaften hatte, er nannte ihn daher einen weiblichen Magneten. Hieraus entstand der Name Magnesia und später Magnesia nigra zur Unterscheidung von der Magnesia alba. Bis zum Jahre 1740 hielt man den Braunstein für ein Eisenerz; in diesem Jahre erschien eine Arbeit von Pott, in welcher er nachwies, daß in dem Braunstein etwas Anderes als Eisen enthalten sei. Er glaubte darin eine der Thonerde ähnliche Erde entdeckt zu haben. Scheele bewies im Jahre 1770 die Anwesenheit eines eigenen Metalls im Braunstein, dessen Isolirung 1774 Gahn gelang. Das Metall behielt den Namen Magnesium, die Franzosen nannten es 1778 Manganesium und hieraus wurde 1808 das deutsche Wort Mangan gebildet.

Vorkommen. Das Mangan kommt, weil es eine außerordentlich große Affinität zum Sauerstoff hat, nie im metallischen Zustande in der Natur vor. Eigentliche Manganerze giebt es auch nur wenige und sie treten nur an wenig Orten in irgendwie größeren Mengen auf. Trotzdem ist das Mangan sehr verbreitet, es begleitet überall das Eisen, mit dem es die größte Aehnlichkeit hat. Das Eisenoxyd findet sich in fast jedem Gestein, in jeder Ackererde, hieraus geht es in die Pflanzen über und gelangt in das Blut, aus diesem in Harn und Excremente — und überall finden wir auch, wenngleich meistens nur spurenweise, das Mangan.

Es pflegen die verschiedenen Manganerze*) in der Natur mit einander und in Begleitung von Quarz, Schwerspath, Kalkspath, Flußspath, sowie Eisenerzen und anderen Fossilien auf Gängen, Lagern, Stöcken und Imprägnationen vorzukommen. Die eisenerzreichen Manganerzlagerstätten bilden vollständige Uebergänge in Eisenerzlagerstätten.

Auf Gängen finden sich unter Anderm Manganerze: zu Ilfeld am Harze Manganit, Pyrolusit und Hausmannit mit Schwerspath und Kalkspath im Porphyr und Melaphyr; im Thüringer Walde (Kreis Schmalkalden) zu Elgersburg Pyrolusit und Psilomelan mit Eisenerzen, Schwerspath und Kalkspath im Quarzporphyr, zu Oehrenstock bei Ilmenau dieselbe Combination im Quarz- und Glimmerporphyr, zu Friedrichsroda Psilomelan, etwas Hausmannit, Polianit und Manganit mit Kalkspath und Schwerspath in einem Melaphyrconglomerat; am Hundsrücken im Melaphyr des Kohlengebirges und im Rothliegenden bei Grettnich in einem weit aushaltenden Gange; zu Schneeberg im Erzgebirge*) im Glimmerschiefer und Granit; am Capo de Cata in der spanischen Provinz Almeria im Porphyr und Trachyt.

Lagerartig kommt der Braunstein als Pyrolusit, Psilomelan, Manganit und Wad im Nassauischen**) (Dietz, Obertiefenbach, Weilburg im Lahnthal), ferner zu Wetzlar, Braunfels und Gießen vor, und zwar vorzugsweise in dem zur mittleren devonischen Gruppe des rheinischen Schiefergebirges gehörenden Kalksteine, namentlich aber in den dolomitischen Schichten des Stringocephalenkalkes, welcher mit Schalstein und Thonschiefer theils wechsellagert, theils und hauptsächlich von demselben bedeckt wird. Vorherrschend treten die Braunsteinlager bei einer Mächtigkeit bis 15 Fuß, durchschnittlich $1/2$ bis $1\,1/2$ Fuß, in dem den Dolomit bedeckenden Thon auf; auf Lagern im Tertiär über Eifelkalk in der Eifel; in Flötzen im Tertiär auf Taunusschiefer im Rheingau (Almannshausen, Johannisberg). — Bei Jacobeni in der Bukowina bildet Psilomelan mit Brauneisenerz, Kieselschiefer und Quarz (Schwarzeisenstein) Lager im Glimmerschiefer. Bei Huelva in Spanien findet sich Pyrolusit und Psilomelan, selten Manganit und Wad, lager- und nesterartig im Contact mit silurischem Thonschiefer und Quarzit (Obernheimer, l. c. S. 292; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, S. 243). Butzenförmig kommt Braunstein mit Kieselschiefer bei Elbingerode am Harze vor.

Stöcke bilden Schwarzmanganerze mit Manganspath in den Luchon- und Campanthälern der französischen Pyrenäen im Grauwackenschiefer und Kalkstein, ferner Braunstein mit Quarz, Fluß- und Schwerspath im Granit von Romanèche in Central-Frankreich.

Imprägnationen von Manganerzen finden sich im Rheingebiet (Klein-Linden).

An fremden Metallen hat man in den Manganerzen Kobalt, Nickel, Zink, Titan und Vanadin gefunden. In englischen Fabriken wird aus dem bei der Chlorbereitung in Lösung gegangenen Mangan das Oxyd desselben abgeschieden und in Superoxyd verwandelt und dann aus der rückständigen Lösung etwa vorhandenes Nickel und Kobalt gewonnen. Auf diese Weise schied man aus 1 Tonne Braunstein 5 Pfd. Nickel und 10 Pfd. Kobalt aus. Manche Braunsteine entwickeln in Folge eines geringen Gehalts an Chlornatrium und Chlorcalcium mit Schwefelsäure etwas Chlorwasserstoffsäure und haben sich auch wohl salpetersäurehaltig gezeigt.

*) C. Zerrenner, Die Manganerz-Bergbaue in Deutschland, Frankreich und Spanien. Freiberg 1861.

*) Vorkommen in Sachsen: Berggeist 1867, Nr. 2.

**) Obernheimer, Das Berg- und Hüttenwesen im Nassauischen 1, 205. 415. 456; Ueber Entstehung der Gießener Erze: Hahn in Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellschaft 15, 249; Huber in Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 365.

Manganerze. Als technisch nutzbar verwendet man hauptsächlich folgende unter dem allgemeinen Namen Braunsteine begriffene Oxyde und Oxydhydrate des Mangans. Sämmtliche Manganerze unterscheiden sich vom Silberglanz, Kupferglanz und Antimonglanz durch die Unschmelzbarkeit; Eisenerze werden vor dem Löthrohr magnetisch; Fahlerze geben Antimonbeschlag oder Arsengeruch. Unter einander unterscheiden sie sich hauptsächlich durch den Wassergehalt, die Härte und die Farbe des Strichs.

a) Pyrolusit (von πυρ Feuer und λουώ waschen, weil er eisenhaltige Gläser im Feuer entfärbt), Weichmanganerz, MnO_2 mit 62,8 Mangan und 37,2 Sauerstoff. Krystallisirt rhombisch, in kurzen Säulen und Spießen, meist derb, trauben-, nieren- und knospenförmig, radialstänglig, fasrig und erdig, deutlich spaltbar, wenig spröde bis mild. Dunkel stahlgrau bis licht eisenschwarz, Strich schwarz, abfärbend, halbmetallischer Glanz, auch seidenglänzend in den fasrigen Varietäten. Spec. Gew. 4,7 bis 5, Härte 2 bis 2,5. Vor dem Löthrohr unschmelzbar und sich rothbraun färbend, giebt beim Erhitzen meist ein wenig Wasser und verliert 12 Proc. Sauerstoff. Mit Borax, Soda und Phosphorsalz Manganreaction. Löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter starker Chlorentwicklung. Findet sich in Ilmenau, Ilfeld, Johanngeorgenstadt, Eiserfeld, Horhausen rc.

Die von Breithaupt Polianit (von πολιάνος grau) genannte Varietät, durch Härte ausgezeichnet, soll eine ursprüngliche Bildung sein, während Pyrolusit durch eine Oxydation anderer Manganerze, namentlich des Manganits entstanden ist, welcher seinen Wassergehalt gegen Sauerstoff umgetauscht hat. Härte 6,5 bis 7, spec. Gew. 4,83 bis 4,88. Platten (Böhmen), Schneeberg, Johanngeorgenstadt.

Der durch seine Weichheit vor allen Manganerzen ausgezeichnete Pyrolusit ist neben Manganit das wichtigste Erz, welches zur Darstellung von Sauerstoff, Chlor und Chlorkalk, zur Entfärbung und Färbung des Glases, zum Malen auf Porzellan und Fayence und zur Töpferglasur dient.

	Pyrolusit v. Elgersburg nach Plattner.	Pyrolusit aus Ilfeld nach Turner.	Polianit v. Platten nach Plattner.
Manganoxydul..	80,44	80,06	81,40
Sauerstoff	17,90	17,69	18,28
Baryt	0,53	6,67	—
Wasser	1,13	1,58	0,32

b) Braunit (nach dem Kammerrath Braun in Gotha benannt), Hartbraunstein, Hartmanganerz, Mn_2O_3, nach Hermann $MnO . MnO_2$ mit 69,23 Mangan und 30,77 Sauerstoff. Krystallisirt tetragonal, pyramidal spaltbar, derb, krystallinisch festkörnig, dunkelbräunlichschwarz bis eisenschwarz, Strich schwarz, metallartiger Fettglanz. Spec. Gew. 4,8, Härte 6,5. Unschmelzbar, giebt beim Glühen 3,4 Proc. Sauerstoff ab, mit Borax, Phosphorsalz und Soda Manganreaction, in Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöslich. Manche Varietäten enthalten Baryt und Kieselsäure, welche nach Hermann resp. mit MnO und MnO_2 isomorph sein können und die Formel $MnO . MnO_2$ rechtfertigen, weshalb die Varietät von St. Marcel in Piemont mit einem Kieselsäuregehalt und einem geringeren spec. Gew. (4,752) Marcelin genannt ist, nach Rammelsberg (Poggend. Ann. 124, 513) $MnO . SiO_2 + 3 Mn_2O_3$. Elgersburg, Ilfeld, Oehrenstock, St. Marcel, Leimbach, Streitberg in Westphalen, rc.

	Elgersburg nach Turner.	St. Marcel nach Damour.	Elgersburg n. Rammelsberg.
Manganoxyd	96,71	96,62	—
Manganoxydul ...	—	—	80,94
Sauerstoff	—	—	0,08
Eisenoxyd........	--	1,62	—
Baryterde........	2,26	—	0,44
Kalkerde	—	1,36	0,91
Wasser	0,95	—	1,00
Kieselsäure	—	—	8,63

c) Hausmannit (nach Hausmann in Göttingen), Glanzbraunstein, schwarzer Braunstein, $MnO . Mn_2O_3$ oder nach Hermann $2 MnO . MnO_2$ mit 71,7 Mangan und 28,3 Sauerstoff. Tetragonal, auch derb, krystallinisch körnig, ziemlich vollkommen spaltbar, eisenschwarz, Strich braun, starker Metallglanz, spec. Gew. 4,7 bis 4,8, Härte 5 bis 5,5. Verhalten vor dem Löthrohr wie Manganoxyd, giebt aber beim Glühen keinen Sauerstoff. In Salzsäure löslich unter Chlorentwicklung, concentrirte Schwefelsäure wird durch das Pulver nach kurzer Zeit lebhaft roth gefärbt. Unterscheidet sich von Braunit durch größere Härte, letzterer hat ein niedrigeres Oktaeder mit horizontal gestreiften Flächen. Anatas, womit einzelne Hausmannitkrystalle verwechselt werden könnten, hat ein spitzeres Oktaeder und wird von Salzsäure nicht angegriffen. Ilfeld, Ilmenau, Oehrenstock.

	Filipstad nach Rammelsberg.	Ilfeld nach Turner.	Ilmenau nach Rammelsberg.
Manganoxydul	92,12	—	—
Manganoxyduloxyd..	—	98,90	99,44
Sauerstoff	6,95	0,22	0,05
Baryterde..........	0,13	0,11	0,15
Kalkerde	0,14	—	—
Magnesia	0,41	—	—
Kieselsäure..........	—	0,34	—
Wasser	0,34	0,43	—

d) Manganit, Graubraunstein, $Mn_2O_3 + HO$ mit 89,9 Manganoxyd und 10,1 Wasser. Rhombisch und zwar stets säulenförmig, aber auch derb in radial stängligen und fasrigen, seltener in körnigen Aggregaten, sehr vollkommen spaltbar, dunkelstahlgrau bis fast eisenschwarz, oft bräunlichschwarz, Bruch uneben, Strich braun, unvollkommener aber starker Metallglanz; etwas spröde. Spec. Gew. 4,3 bis 4,4, Härte 3,5 bis 4. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, im Kolben Wasser und etwas Sauerstoff, zusammen 13 Proc. gebend, sonst wie Braunit sich verhaltend. Löst sich in concentrirter kalter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, welche unter Entfärbung, besonders beim Erwärmen Chlor entwickelt. Wird von concentrirter Schwefelsäure nur wenig und ohne Färbung oder mit nur schwach rother Färbung aufgelöst. Der Manganit geht durch Austausch seines Wassergehalts gegen Sauerstoff in Pyrolusit über, welcher dann zuweilen noch einen wasserhaltigen Kern mit braunem Strich zeigt. Auch wird durch den Warwicit das eine Stadium dieses Um-

wandlungsprocesses gezeigt, dessen Ziel erst in der Pyrolusitbildung erreicht zu werden scheint. Nach Braun (Fresenius' Zeitschr. 6, 67) kann Manganit auch Wasser verlieren, ohne Sauerstoff aufzunehmen. Nächst dem Pyrolusit das wichtigste Manganerz und zu ähnlichem Gebrauche nutzbar, nur weniger zur Chlor- und Sauerstoffbereitung. Ilfeld, Thüringer Wald (Ilmenau und Oehrenstock), Schweden (Undenäs in Westgothland), Norwegen (Christianhand):

	Ilfeld nach Turner.	Undenäs nach Arfvedson.
Mangan	62,73	89,92
Sauerstoff	27,17	
Wasser	10,10	10,08

Warwicit (vom Fundorte Warwickshire) ($Mn_2O_3 + HO$) + $2\,MnO_2$, ein Zersetzungsproduct aus Manganit, von Einigen für keine bestimmte Mineralspecies, sondern nur für ein Gemenge von Manganit und Pyrolusit gehalten (Fresenius' Zeitschr. 6, 70). In Pseudomorphosen nach Kalkspath, derb in stängligen und fasrigen Massen, halbmetallischer Glanz, undurchsichtig, eisenschwarz bis stahlgrau, schwarzer Strich, unschmelzbar, in Salzsäure löslich. Spec. Gew. 4,5 bis 4,6, Härte 2,5 bis 3. Warwickshire in England, Ilfeld.

	Warwickshire nach Turner.	Ilfeld
Manganoxydul	13,47	14,23
Sauerstoff	80,81	80,79
Wasser	5,72	4,98

e) Psilomelan (von ψιλός kahl und μέλας schwarz), Hartmanganerz, schwarzer Glaskopf, Schwarzbraunstein, nach Rammelsberg RO. $2\,MnO_2 + HO$, worin $RO = MnO$, BaO oder KO, mit 3 bis 6 Proc. und weniger Wasser bis Spur, 20 bis 60 Proc. Mangansuperoxyd, 6 bis 17 Proc. Baryterde oder 3 bis 5 Proc. Kali. Traubig, nierenförmig, stalaktitisch, oft schalig, selten fasrig, auch eingesprengt, eisenschwarz bis bläulichschwarz, Strich bräunlichschwarz, glänzend, schimmernd bis matt, Bruch muschlig bis eben. Spec. Gew. 4,1 bis 4,2, Härte 5,5 bis 6. Giebt im Kolben Wasser, vor dem Löthrohr ein Manganoxyd, beim Glühen Sauerstoff abgebend, in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich, concentrirte Schwefelsäure wird vom Pulver roth gefärbt. Die salzsaure Lösung der barythaltigen Varietät giebt mit Schwefelsäure einen starken weißen Niederschlag. Thüringen (Ilmenau, Oehrenstock, Elgersburg), Siegen, Schneeberg, Nadabula in Ungarn ꝛc.

	Elgersburg nach E. Schmid.	Elgersburg nach Rammelsberg.	Elgersburg nach Herter.	Oehrenstock nach E. Schmid.	Nadabula nach E. Schmid.	Ilmenau nach Clausbruch.	Eisern (Siegen) n. Schnabel.	Rothemühl bei Olpe n. List.
Mangansuperoxyd	80,52	—	—	69,77	84,45	—	—	Mn_3O_4 85,17
Manganoxydul	—	76,08	74,61	6,65	7,89	77,23	78,90	—
Sauerstoff	—	15,36	16,06	—	—	15,82	12,02	4,49
Eisenoxyd	0,17	—	--	0,10	0,30	—	4,40	—
Thonerde	0,21	—	—	0,31	0,08	—	—	—
Kobaltoxyd	—	—	—	—	0,29	—	—	0,31
Kupferoxyd	0,25	—	0,46	—	0,02	0,40	—	1,28
Bleioxyd	—	—	—	0,11	—	—	—	—
Barytende	10,92	4,16	2,40	17,27	0,005	0,12	—	—
Kalkerde	1,26	—	1,84	0,16	0,20	0,91	—	0,37
Magnesia	0,13	3,71	0,64	0,02	0,03	—	—	—
Kali	0,21		0,92	—	3,05	5,29	0,27	1,36
Natron	0,25	—	—	0,08	0,22	—	—	—
Wasser	5,86	—	2,70	4,84	3,21	—	4,38	4,02
Kieselsäure	0,32	—	—	0,51	—	—	—	2,51

Wad (englisch für Watte), Manganschaum, Groroilit, Gemenge von MnO_2 mit MnO (BaO, CaO, KO) und HO in schwankenden Verhältnissen, zuweilen $MnO\,.\,2\,MnO_2 + HO$ mit 10 bis 15 Proc. Wasser, nebst geringen Mengen von Eisenoxyd und Kieselsäure. Derb, knollig, nierenförmig, stalaktitisch, staudenförmig, fasrig, feinschuppig, schaumähnlich und feinerdig, ocherig, Bruch muschlig bis feinerdig, sehr weich und mild, nelkenbraun, schwärzlichbraun bis bräunlichschwarz, schwach halbmetallisch glänzend, schimmernd bis matt, im Striche glänzend, abfärbend. Spec. Gew. 2,3 bis 3,7, Härte 1 bis 3. Giebt Wasser im Kolben, zieht sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr zusammen, sonst unschmelzbar, hinterläßt beim Auflösen in Salzsäure oft einen Rückstand. Wird, wenn in größeren Mengen vorkommend, ähnlich benutzt wie Pyrolusit, sonst auch als Zuschlag im Eisenhohofen zur Erzeugung von reinem weißen Eisen. Elbingerode und Grund am Harz, Siegen, Nassau, Devonshire, Derbyshire ꝛc.

	Ilmenau nach Scheffler.	Rübeland nach Rammelsberg.	Derbyshire nach Turner.
Manganoxyd	73,9	57,07	38,59
Sauerstoff	4,7	5,91	—
Eisenoxyd	1,0	1,01	52,34
Barytende	8,1	0,36	5,40
Kalkerde	—	4,22	—
Kali	—	3,66	—
Kieselsäure	2,5	0,47	2,74
Wasser	9,8	10,30	10,29

Wad dient beim Eisenschmelzen als Zuschlag und unter dem Namen Manganbraun oder mineralischer Bister als Farbstoff, welcher sich nach Bolley von anderen braunen und schwarzen Farben durch nachstehende Reactionen unterscheidet:

Namen und Zusammensetzung der Farben.	Verhalten			Besondere Eigenthümlichkeiten.
	gegen Salzsäure.	gegen Aetznatronlauge.	vor dem Löthrohr.	
1. **Wad** (**Manganbraun, mineralischer Bister**), Manganoxyd und Superoxydhydrat.	Löslich unter Chlorentwicklung.	Unverändert.	Schwarz werdend.	Mit Borax violette Perle, nicht giftig.
2. **Umbra** (**türkische, cyprische, sicilianische Umbra**).	Gelbe unvollständige Lösung.	Etwas dunkler.	Braunroth.	Nicht giftig.
3. **Kölnische Umbra** (**Kessel-, Spanisch-, Van Dyk's-, Eisenacher Braun**). Erdige Braunkohle.	Unverändert.	Braunschwarze theilweise Lösung.	Leicht verbrennlich mit wenig Asche.	Desgl.
4. **Ruß** (**Kienruß, Lampen-, Frankfurter-, Reben-, Hefen-, Oel-, Drucker-, Lackirschwarz**), vegetabilische Kohle.	Unverändert.	Unverändert.	Ohne Rückstand verbrennlich.	Desgl.
5. **Beinschwarz** (**gebranntes Elfenbein** oder **Hirschhorn, Stiefelwichsschwarz**), Knochenkohle.	Braust wenig, theilweise löslich.	Unverändert.	Mit viel weißer Asche verbrennlich.	Desgl.
6. **Graphit**, (**Reißblei, Ofenschwarz, Eisenschwärze, Wasserblei**), mineralischer Kohlenstoff.	Unverändert.	Unverändert.	Schwer verbrennlich mit rothem Rückstand.	Desgl.

f) Sonstige manganhaltige Mineralien, welche aber nur zum geringen Theil eine technische Verwendung finden, sind **Manganglanz** MnS, **Crednerit** $3\,CuO.\,2\,Mn_2O_3$, **Kupfermanganerz** $(CuO\,.\,MnO)\,MnO_2 + 2\,HO$, **Manganspath** $(MnO, FeO, CaO, MgO)\,CO_2$, **rother Mangankiesel** $3\,MnO\,.\,2\,SiO_3$, **schwarzer Mangankiesel** $3\,MnO\,.\,SiO_3 + 3\,HO$ und viele andere.

Mechanische Aufbereitung der Manganerze.

Die Aufbereitungsanstalten sind bald vollkommener, bald unvollkommener eingerichtet. In letzterem Falle sind dann die Anlagekosten für die Apparate unbedeutend, man bedarf keiner Gebäulichkeiten, indem man die Arbeiten in den Sommermonaten im Freien ausführt, hat allerdings aber größere Erzverluste, welche man indeß durch möglichst sorgfältige Beaufsichtigung der Arbeiten thunlichst zu reduciren sucht. Im Nachstehenden sollen einige Beispiele für beide Arten von Arbeiten angegeben werden.

In **Ilfeld** erzeugt man durch Handscheidung mittelst zweckmäßig eingerichteter Hämmer auf gußeisernen Scheiben von 10 bis 12 Zoll Durchmesser und 2 bis 2½ Zoll Dicke nach ihrer Reinheit 3 Erzsorten. Die erste besteht aus metallisch glänzenden Stücken mit braunem und schwarzem Strich, fast ganz rein; die zweite enthält so fein eingesprengte Erdarten (Porphyr, Schwer- und Kalkspath), daß ein Scheiden mit dem Hammer nicht mehr möglich ist; die dritte Sorte von geringem Metallglanz und rothbraunem Strich besteht vorzugsweise aus Hausmannit und Psilomelan. Der Abschlag, sowie die in der Grube gewonnenen Schurerze mit innig beigemengten, durch Handscheidung nicht zu entfernenden Erden werden rösch gepocht, separirt, auf Setzmaschinen angereichert, das Angereicherte fein gepocht und auf Schlämmgräben und Kehrheerden zu Schliech verwaschen.

Zu **Obertiefenbach** im Nassauischen (S. 1708) geschieht die Aufbereitung des rohen Haufwerks theilweise schon auf der Halde durch Ausklauben derber barytfreier Stücke, der größte Theil des Haufwerks wird nach den Lagerplätzen der Aufbereitungen an der Lahn gefahren, hier die über 2 Cubikzoll großen Stücken (**Krotzenstücke**) ausgelesen und mit dem Ueberbleibenden die **Rauhwaschtröge** von 16 bis 18 Fuß Länge, unten 1 Fuß Breite und 1 Fuß Tiefe ganz gefüllt. Dieselben stehen mit dem einen Ende höher, als mit dem anderen und haben an ersterem 2, an letzterem 4 Löcher zum Abfluß des Wassers. Während nun ein Arbeiter fortwährend Wasser in den Trog pumpt oder gießt, schiebt ein oben neben dem Trog stehender Arbeiter das Haufwerk einem unten stehenden mit einer gewöhnlichen Hacke zu und letzterer zieht es an sich. Dann beginnt unter stetem Wasserzuguß das Ziehen des Steins nach oben und diese Manipulationen werden bis zum **Reinwerden** des Steins öfters (bei einem Thongehalt 6, sonst 4 Mal) wiederholt. Bei dem Auf- und Abziehen hält man größere Stücke aus und zerschlägt sie im Troge selbst bis zur Wallnußgröße. Der reine Stein (A) wird mit Schaufeln ausgetragen und dabei nochmals reines Wasser aufgegossen.

In 2 **Vortrögen** vor dem Haupttroge werden die darin abgesetzten feineren Theile von Zeit zu Zeit ausgeschlagen, ihr Inhalt in letzteren gebracht und darin reingewaschen. Auch die anfänglich ausgelesenen **Krotzen** werden, nachdem sie in Wallnußgröße zerschlagen, im Rauhwaschtroge mehrmals zur Entfernung anhaftender Thon- und Sandtheile gewaschen.

Den reingewaschenen Vorrath (A) separirt man nun in 2 Fuß weiten und 4 Zoll tiefen ganz-, halb- und viertelzölligen **Eisendrahtsieben** (Durchwurf) in **Krotzen, Graupen, Gräupchen** und **Setzgut**. Die 3 ersteren Sorten werden in Wasser abgeschwenkt und **verklaubt** auf dem **Lesetisch**; das **Setzgut** kommt auf $^1/_{16}$-zöllige **Setzsiebe**, welche **Abhub, reinen Stein** und **Durchfall** liefern. Ersterer und letzterer werden nach ihrem Procentgehalt entweder als geringhaltiger Braunstein oder manganhaltiger Brauneisenstein verkauft oder gelangen abermals auf ein $^1/_{24}$-zölliges Setzsieb und es erfolgen **unbrauchbarer Abhub** und **feiner Stein**.

Vollkommener ist die Aufbereitung **Josephine** der Gesellschaft **Bonnarbet u. Comp.** zu **Dehrn** an der Lahn. Das rohe Haufwerk gelangt zunächst in 2 **Lanzentrommeln** von 6 Fuß Länge und 5 Fuß Durchmesser, an deren untersten Enden ein **Schöpfrad** von

1 ½ Fuß Breite und 7 Fuß Durchmesser angebracht ist. Dasselbe nimmt den in der Lanzentrommel gewaschenen Stein auf und läßt das Korn unter 6 Millim. Größe als Material für eine daneben liegende Feinkorn-Separationstrommel von 10 Fuß Länge und 3 Fuß Durchmesser mit 1 ½ bis 5 Millim. großen Löchern durchfallen. Von letzterer geht das Korn unter 1 ½ Millim. in die Mehlführung, der Stein von 1 ½ bis 5 Millim. nach der Separation zu 4 Sorten in die Setzmaschinen. Der rösche Stein im Schöpfrade wird in eine höher liegende Separationstrommel mit 12 Millim. großen Löchern gehoben; das Korn unter 12 Millim. gelangt nochmals in eine Grobkorn-Separationstrommel von 9 Fuß Länge und 2 ½ Fuß Durchmesser mit 6 bis 12 Millim. großen Löchern, wird hier in 5 Sorten zu Setzkorn separirt und das Feine in die Mehlführung geleitet. Der Vorrath über 12 Millim. Größe aus der Trommel wird in einer Waschtrommel (Rechentrommel) von 6 Fuß Länge und 5 Fuß Durchmesser von anhaftendem Letten, Bolus ꝛc. befreit, dann in einer Separationstrommel von 8 Fuß Länge und 3 Fuß Durchmesser in 3 verschiedenen Sorten von 12 bis 36 Millim. Größe für das Setzsieb separirt und die Trübe in die wilde Fluth geführt.

Die über 35 Millim. großen Stücke aus der Trommel klaubt man unter abwechselndem Wasserzufluß aus Brausen aus. Die Waschtrommeln rotiren in 1 Minute 10 Mal, die Separationstrommeln 12 bis 13 Mal.

Das Versetzen des Wasch- und Separationstrommel-Vorrathes geschieht in 18 hydraulischen Setzmaschinen mit Schwimmkolben, welche letzteren, weil sie sich nicht bewährt haben, durch Kolben mit Kurbelbewegung nach und nach ersetzt werden. Die durch eine Separationstrommel gehenden und auf einen Classificateur gehobenen Schlämme aus der Mehlführung werden in letzterem in 4 Sorten separirt. Die 3 gröberen durch die vorgenannte Separationstrommel abgeschiedenen Sorten werden gesetzt, die durch den Classificateur in 4 Sorten getrennten Schlämme gehen direct auf 5 rotirende Trichterheerde, um durch dieselben in 3 Sorten getrennt zu werden, der erste Abfluß in die wilde Fluth, der zweite in die Mehlführung und der dritte ist reines Erz. Die Rundheerde von 6 Fuß Durchmesser und 1 ½ Fuß Waschfläche haben die Neigung nach innen und rotiren in 3 Minuten 2 Mal.

Zum Reinigen des Steines von 2 bis 4 Millim. Größe, welcher gesetzt werden soll, von Schlämmen dient ein Stromapparat, in welchem das Erz durch einen in einer Röhre von unter kommenden Wasserstrom gewaschen wird.

Eisenhaltige (rostige) Erze von gröberem Korn werden in einem Walzwerk mit 13 Zoll dicken Walzen zerkleinert, in 6 Sorten separirt und diese gesetzt.

Das Mahlen des durch eine Trockenmaschine von seinem Nässegehalt befreiten Braunsteins geschieht in einer Braunsteinmühle mit 2 aufrecht stehenden Läufern. Zum Betriebe sämmtlicher Maschinen (2 Lanzentrommeln, 1 Rechentrommel, 7 Separationstrommeln, 1 Walzwerk, 18 hydraulische Setzsiebe, 1 Classificateur, 1 Stromapparat, 4 Rundheerde, 1 Mühle und Trockenapparat) dient eine 20-pferdige Dampfmaschine. 45 bis 48 Arbeiter und Arbeiterinnen lieferten in 235 Tagen in 2375 Arbeitsstunden 230000 Maß à 1 ⅕ Ctnr. fertig aufbereiteten Braunstein, welcher auf einen Gehalt an Mangansuperoxyd von 40 auf 60 Proc. gebracht wird, wobei das unter 50 Proc. Haltige wenig gangbar ist.

Die Braunsteinproduction war im Jahre 1864 etwa folgende:

Nassau	289197	Zollctnr.
Preußen	181220	„
Großherzogthum Hessen	55692	„
Thüringen	32103	„
Sachsen	13579	„
Oesterreich	9292	„
Hannover	5313	„
Schweden	2400	„
Kurhessen	2270	„
Baden	376	„

Die Provinz Huelva in Spanien lieferte 1860 gegen 1 Million Zollctnr., wovon 500000 Ctnr. nach England und Frankreich gingen.

Anwendung der Manganerze. An $^9/_{10}$ der Erzproduction wird zur Darstellung von Chlor (I. 1339) und Chlorkalk (I. 1353) verwendet, das übrige $^1/_{10}$ in Glashütten zum Färben (III. 1401) und Entfärben des Glases durch Oxydation von Kohle und Eisenoxydul (II. 1311) und zur Darstellung amethystfarbener Glasflüsse, zum Malen auf Porzellan und Fayence, zur Töpferglasur, beim Eisenhohofenproceß (II. 113), bei der Stahlbereitung (II. 376), zur Darstellung von Sauerstoff durch bloßes Glühen für sich oder mit Quarzsand bis zur beginnenden Rothgluth oder Behandeln mit Schwefelsäure u. dgl. m. Der beim Erhitzen des Braunsteins erhaltene Sauerstoff ($3\,MnO_2 = Mn_2O_3 + MnO + 2\,O$) kommt zwar am billigsten, ist aber nicht völlig rein. Als Verunreinigungen können auftreten: a) Stickstoff, wenn nicht alle Luft aus dem Entwicklungsgefäße ausgetrieben war; derselbe bleibt zurück, wenn man den Sauerstoff z. B. durch Schwefelkalium absorbiren läßt. b) Kohlensäure aus mit dem Braunstein einbrechenden kohlensauren Salzen, namentlich Kalksalz, oder bei einer Verfälschung desselben mit Graphit; die Kohlensäure läßt sich durch Schütteln mit Kalkwasser erkennen; c) Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure aus anwesenden Schwefelmetallen mit oder ohne Wasser; d) Chlor, wenn der Braunstein vorher zur Chlorbereitung gebraucht war, oder wenn er Chloralkalien enthält; zu erkennen durch Schütteln des Gases mit Wasser und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd. — Beim Behandeln des Braunsteins mit Schwefelsäure ($MnO_2 + SO_3 . HO = MnO . SO_3 + O + HO$) fällt der Sauerstoff etwas chlor- und kohlensäurehaltig aus.

Tessié du Motay's Verfahren zur Sauerstoffbereitung aus Braunstein hat F. Bothe*) in Saarbrücken sehr bewährt gefunden. Durch Erhitzen von Mangansuperoxyd und Aetznatron unter Zuleitung von Luft entsteht mangansaures Natron. Dieses brachte Bothe in den hinteren Theil einer eisernen Retorte von

*) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 11, 334. — Auch Dingler's Journ. 184, 522; 186, 230.

1 Meter Länge und 0,3 Meter Weite, vom anderen Theil durch eine locker eingepaßte vielfach durchlöcherte Platte getrennt. Eine in der vorderen Kammer vorhandene spiralförmig gewundene eiserne Röhre diente zur Ueberhitzung von Wasserdampf, welcher daraus durch die Oeffnungen der Eisenplatte in die hintere Kammer tritt, hier das in einem eisernen Korbe enthaltene mangansaure Natron durchströmt und dasselbe in Sauerstoff und seine ursprünglichen Bestandtheile zerlegt ($NaO . MnO_3 + HO = NaO . HO + MnO_2 + O$). Sauerstoff und Wasserdampf gehen durch eine Kühlschlange, letzterer condensirt sich, ersterer wird in einem Gasometer aufgefangen. Leitet man nun zu der schwach rothglühenden Masse im Korbe durch ein Gebläse Luft, so bildet sich wieder mangansaures Natron und der Proceß kann wiederholt werden. Eine Charge von 40 Kilogr., bestehend aus 0,4 Braunstein mit 95 Proc. Superoxydgehalt und 0,6 ververwittertem kohlensauren Natron mit 92 Proc. Gehalt gab 1672 Cubikdecimeter reinen Sauerstoff = 82,1 Proc.

Handelswerth des Braunsteins. Bei der Anwendung des Braunsteins zur *Glasbereitung* bestimmt dessen Werth die Anwesenheit fremder färbender Oxyde (Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Kupferoxyd), sowie der Oxydationszustand des Mangans (II. 1311). Für die Zwecke der *Eisen- und Stahlbereitung* ist besonders der Schwerspathgehalt des Braunsteins, sowie ein Gehalt an Schwefelmetallen zu fürchten. Für letztere Verwendung sind besonders manganreiche Brauneisensteine wichtig geworden, wie sie im Nassauischen in großer Menge vorkommen (*Odernheimer*, l. c. S. 415). Als solche werden meist Sorten mit unter 50 Proc. Mangansuperoxydgehalt genommen, welche zur Chlorbereitung wenig gangbar sind.

Bei der wichtigsten Verwendung des Braunsteins zur *Chlor- und Chorkalkbereitung* hängt dessen Handelswerth hauptsächlich von nachstehenden Punkten ab:

a) Von der *Chlormenge*, welche ein Braunstein beim Behandeln mit Salzsäure ($MnO_2 + 2 ClH = MnCl + 2 HO + Cl$ = 81,2 Proc. Cl) oder mit Kochsalz und Schwefelsäure ($MnO_2 + NaCl + 2 SO_3 . HO = MnO . SO_3 + NaO . SO_3 + 2 HO + Cl$ = 81,2 Proc. Cl) giebt, oder von der dieser Chlormenge äquivalenten *Sauerstoffmenge*, welche der Braunstein beim Behandeln mit Schwefelsäure entläßt ($MnO_2 + SO_3 = MnO . SO_3 + O$ = 18,3 Proc. Sauerstoff). Danach ist der Werth des Braunsteins derjenigen Sauerstoffmenge proportional, welche er mehr enthält als das Manganoxydul, und es ist der Pyrolusit, weil derselbe als Superoxyd das Maximum von Chlor und Sauerstoff giebt, das beste Erz. Man pflegt nun im Handel den Werth des Braunsteins nach *Procenten Mangansuperoxyd* anzugeben, welche den entwickelten Sauerstoff- oder Chlormengen entsprechen, und zwar entspricht 1 Aeq. Chlor (35,5) oder 1 Aeq. Sauerstoff (8) 1 Aeq. Mangansuperoxyd (43,5).

Man ist weiter im Handel übereingekommen, den *60 Proc. Mangansuperoxyd haltenden Braunstein als Normalpunkt* anzunehmen, von dem aus bei einem festgesetzten Preise der Werth desselben nach steigenden oder fallenden Procenten bestimmt wird. Meist wird von 60 bis 65 Proc. aufwärts dem festgesetzten Preis für jedes Procent MnO_2 1 Sgr. zu-, von 60 bis 55 Proc. abwärts ein solcher abgerechnet. Von 65 Proc. aufwärts und 55 Proc. abwärts wird für jedes Procent 1½ Sgr. zugesetzt oder abgezogen. Der höchste Durchschnittspreis für nassauischen Braunstein betrug pro Centner 60-procentigen Braunstein im Jahre 1857 35 Sgr., in 1866 wegen langjährigen Nothstandes der Baumwolleninbustrie 17 bis 18 Sgr.

Die oben (S. 1709) aufgeführten *reinen Mineralspecies* entsprechen nachstehenden Gehalten an

	Sauerstoff.	Chlor.	Mangansuperoxyd.
Pyrolusit	18 Proc.	81,2 Proc.	100 Proc.
Braunit	10 „	45,1 „	55,5 „
Hausmannit	6,8 „	30,6 „	37,7 „
Manganit	9 „	45,6 „	50 „
Warwicit	13,8 „	62,2 „	76,6 „
Psilomelan } Wad }	variabel		

Aufbereitete Braunsteine von bekannteren Fundorten zeigen nachstehende Gehalte an Mangansuperoxyd:

	Proc.
Elbingerode (Harz)	60
Gießen, Stückerze	70 bis 95
„ Mulm	60 bis 80
„ Wascherze	65 bis 80
„ Durchschnitt aller Sorten (40 bis 90 Proc.)	62
Huelva (Spanien)	70 bis 75
Ilfeld (Harz) 1. Sorte (S. 1713)	71
„ 2. „	60,8
„ 3. „	36,5
„ Grabenschliech	51
„ Kehrheerdschliech	44,4
Laisa (Hessen-Darmst.), Klaubstücke	65 bis 50
„ „ Wascherze	55 bis 60
Nassau, Stückerze 1. Classe	60 bis 80
„ „ 2. „	60 bis 62
„ „ 3. „	50 bis 52
„ Grobe Graupen, 1. Sorte	67
„ „ „ 2. „	56
„ „ „ 3. „	50
„ Feine Graupen, 1. „	60
„ „ „ 2. „	48
„ Kläre, 1. „	62
„ „ 2. „	40 bis 42
„ Durchschnittsgehalt	50 bis 60
Thüringen	70 bis 80 bis 85
Neuschottland, Pyrolusite	88 bis 94
„ Manganite	48 bis 85

b) Von den *fremden Beimengungen* der Qualität und Quantität nach. Diese können sein: Quarz, Schwerspath, Porphyr, Flußspath, Carbonate der Kalkerde und Talkerde, des Eisen- und Manganoxyduls, sowie verschiedene andere Eisenverbindungen. Sie drücken, entweder nur, wenn sie in Säuren unlöslich sind (Quarz, Thon, Schwerspath), den Werth des Braunsteins durch ihr Gewicht und den Raum, den sie während des Transportes und in den Entwicklungsgefäßen nutzlos einnehmen, herab, oder, was noch schädlicher ist, sie absorbiren bei ihrer Löslichkeit in Säure (alkalische Erdencarbonate, Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd) unnützer Weise von dieser und vertheuern die Chlorbereitung.

Es ist ein gutes Kennzeichen für einen Braunstein, wenn derselbe bei schwarzem Strich mit verdünnter

Salpetersäure nicht braust und beim Erhitzen mit Salzsäure wenig oder gar keinen Rückstand hinterläßt.

Ein größerer Kohlensäuregehalt, wie er in neuester Zeit häufiger in kalkspathreicheren Sorten vorkommt, verdirbt den mittelst solchen Braunsteins dargestellten Chlorkalk, und läßt man deshalb in Nordengland nur ein Maximum von 1 Proc. Kohlensäure für tadellose Waare gelten. Zwar kann man die kohlensauren Salze durch verdünnte Säuren zersetzen, aber bei einem größeren Gehalte nicht vollständig oder nur in feingemahlenem Zustande, wobei der Braunstein immer an Werth verliert. Größere Mengen Kohlensäure bestimmt man zugleich mit dem Superoxydgehalt am besten in Mohr's Apparat auf unten beschriebene Weise, kleinere Mengen in einem besonderen Apparat von Mohr (Titrirmethoden S. 95), wobei man die Kohlensäure in Ammoniak auffängt, durch Kochen mit Chlorcalcium niederschlägt und mit Normalsalpetersäure alkalimetrisch bestimmt. Man erkennt die geringste Menge Kohlensäure, wenn man etwas Braunstein in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, nach dem Austreiben sämmtlicher Luftblasen Säure hinzufügt und die Oberfläche von der Seite her betrachtet, wo sich dann eine prickelnde Gasentwicklung zeigt.

c) Von der Constitution des Manganerzes*), welche zur Darstellung gleicher Chlormengen verschiedene Säurequantitäten nöthig machen kann. So verlangt zur Erzeugung von 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Pyrolusit 2 Aeq. Salzsäure ($MnO_2 + 2\,ClH = MnCl + Cl + 2\,HO$), dagegen Braunit 3 Aeq. Salzsäure ($Mn_2O_3 + 3\,ClH = 2\,MnCl + Cl + 3\,HO$). Das aus dem Manganchlorür von der Chlorbereitung dargestellte höhere Oxyd verbraucht bei ziemlich gleicher Chlorentwicklung gewöhnlich einige Procent Salzsäure mehr als das gleiche Gewicht Pyrolusit, ist aber leichter löslich.

d) Vom hygroskopischen Wassergehalt, welcher nicht unbedeutend sein kann.

e) Vom Aggregatzustand des Erzes. Braunstein in Stücken ist für den Angriff der Säure zugänglicher und deshalb theurer, als solcher in Schliechform, welcher sich zu dicht legt. Dichterer Stein löst sich schwerer in Säure, als poröserer. So soll der Braunstein von Huelva in Spanien schwerer löslich sein, als der nassauische, in Folge dessen derselbe bei gleichem Procentgehalt an Mangansuperoxyd um 2 bis 3 Sgr. pro Ctnr. billiger ist. Der Pyrolusit befördert wegen seiner größeren Porosität eine Entwicklung des Chlorgases beim Behandeln mit Salzsäure, indem er die Zersetzung des anfangs gebildeten Manganchlorids begünstigt.

Braunsteinproben. Dieselben bezwecken zunächst die Bestimmung des Chlor- oder Sauerstoffgehalts, welchen ein Braunstein zu entwickeln vermag, und den man alsdann auf Mangansuperoxydgehalt reducirt (S. 1717). Ferner ermittelt man zuweilen den zur vollständigen Zersetzung eines Braunsteins erforderlichen Säuregehalt, welcher nach der Mineralspecies (S. 1719) und der Anwesenheit von mehr oder wenig in Säure löslichen Substanzen (S. 1718) variirt.

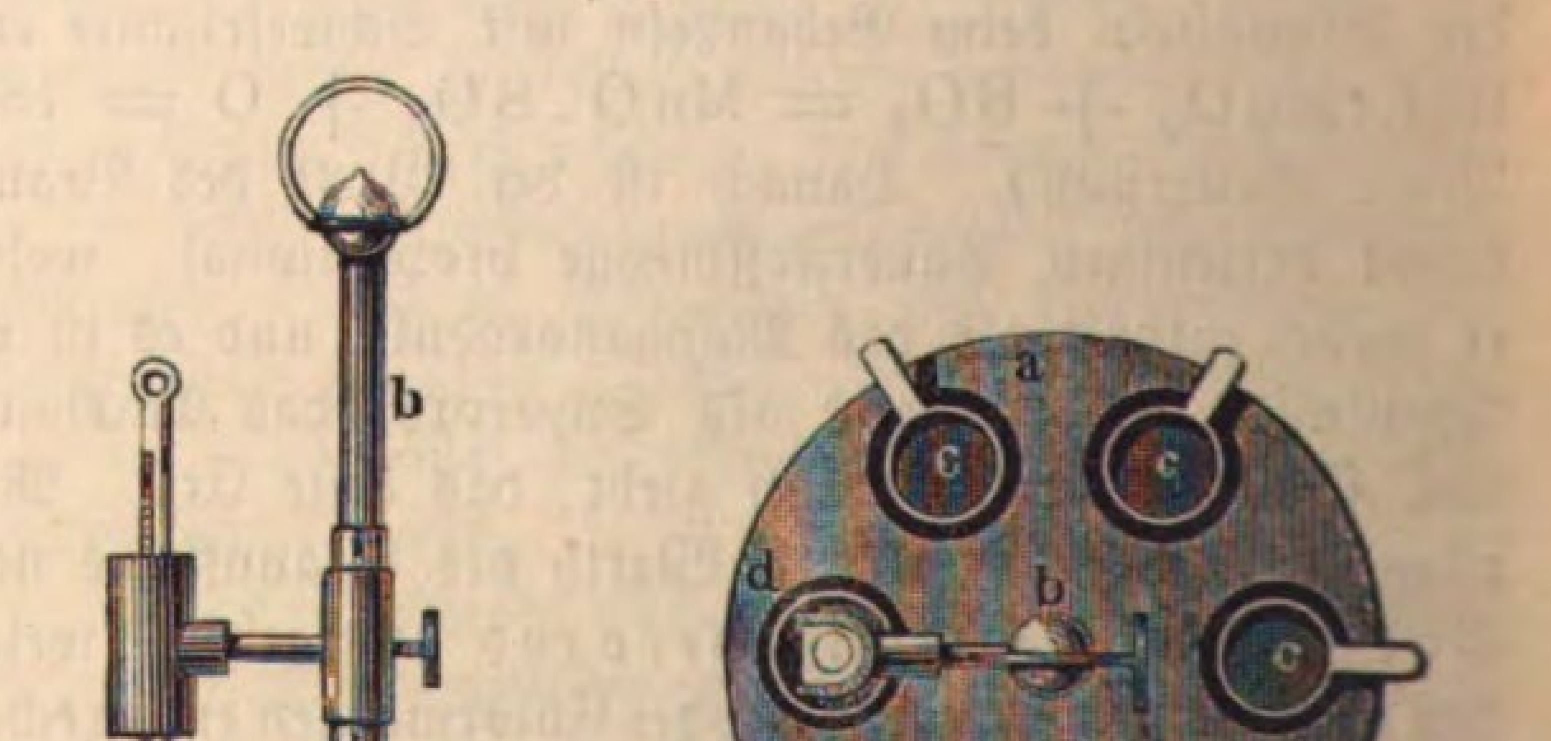
A. Zubereitung des Probirgutes und zwar 1) durch richtiges Probenehmen. Beim Ausmessen der Erze am Aufbereitungsplatze oder beim Verladen in die Schiffe sticht man im Nassauischen von jedem fünften Laufkarren ½ bis 1 Pfd. aus, mengt die Probemenge gehörig und nimmt hierauf die Hauptprobe. Oder man breitet das ganze Haufwerk zu einem rectangulären oder quadratischen, etwa 1 Fuß hohen Haufen auf, legt durch denselben mittelst einer Schaufel zwei sich kreuzende Canäle, stürzt jedesmal die fünfte oder sechste Schaufel voll Erz zur Seite, sticht aus der Mitte der gebildeten 4 Abtheilungen von oben bis unten hin etwas aus, zerschlägt die zu groben Stücken bis Hühnereigröße, formirt dann aus den zur Seite gestürzten einen neuen Haufen, nimmt in vorhinniger Weise abermals Probe und verjüngt diese allmälig bis auf etwa 1 Pfd., wobei man vor der jedesmaligen neuen Verjüngung die Stücke mit einem Hammer allmälig zur Wallnuß- und Haselnußgröße, dann im Mörser zu Hirsekorngröße und endlich in einer Reibschale zu Pulver zerkleinert.

Wenn es angeht, giebt man dem ganzen Haufwerk vor dem Probenehmen möglichst gleiche Korngröße, z. B. durch Walzen.

2) Trocknen des Probirgutes. Wenngleich von Fresenius (Dingler's Journ. 175, 277) nachgewiesen ist, daß Braunstein zum vollständigen Austrocknen, ohne daß Hydratwasser weggeht, einer etwa halbstündigen Erhitzung auf 110 bis 115° C. bedarf, so ist man doch beim Braunsteinhandel fast allgemein dahin übereingekommen, die Trocknung bei 100° C. vorzunehmen. Dieses geschieht am einfachsten dadurch, daß man den Braunstein in einem flachen Schälchen von Messing oder Kupfer im Luft- oder Wasserbade bei 100° so lange erwärmt, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Zur Wasserbestimmung muß man ein Muster der Substanz, wie man sie erhält, anwenden, weil sie während des Pulverisirens an hygroskopischer Feuchtigkeit verlieren kann.

Zum Trocknen mehrerer Proben auf einmal empfiehlt sich Fresenius' Trockenscheibe (Fig. 1277). Diese

Fig. 1277.

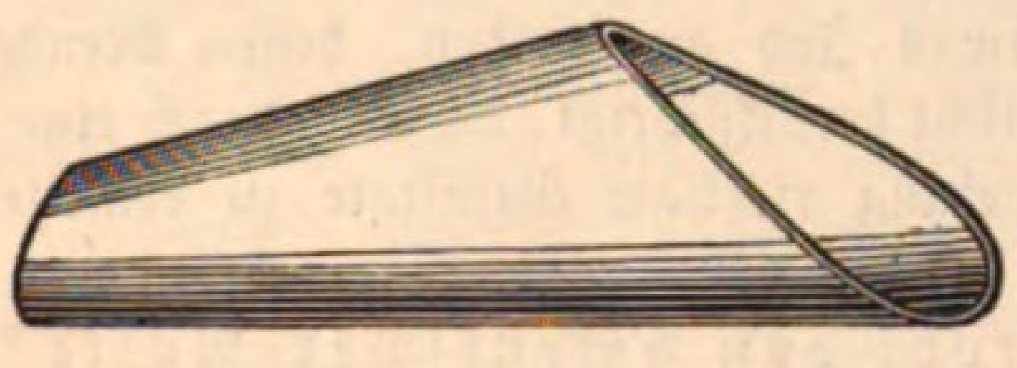


---

*) Ermittlung der verschiedenen Oxydationsstufen im Braunstein: Mohr in Ann. d. Chem. und Pharm. 117, 32; Braun in Fresenius' Zeitschr. 6, 67.

besteht aus einer gußeisernen Scheibe *a* von 250 Millim. Durchmesser und 40 Millim. Höhe, in welcher sich in Vertiefungen zur Aufnahme des Probirgutes bestimmte Messingschälchen *c* mit nach auswärts gestelltem numerirten Stiel befinden. Die eine Vertiefung nimmt eine etwas höhere mit Kupferfeile gefüllte Schale *d* auf, bis zu deren Boden ein Thermometer *e* eingesenkt ist. Mittelst der 360 Millim. hohen Handhabe *b* ist die Scheibe transportabel. Man erwärmt dieselbe über einer Wärmequelle auf die Temperatur von 100°. Mohr kürzt die Trockenzeit dadurch ab, daß er den Braunstein in einer dicken Metallschale auf einer kleinen Weingeistlampe erhitzt, mit der Kugel des Thermometers umrührt, das Feuer, sobald es 110° C. zeigt, entfernt und noch beständig umrührt, wobei die Temperatur noch auf 120° C. steigt. Dann läßt man die Schale unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium erkalten und wägt rasch in einem

Fig. 1278.



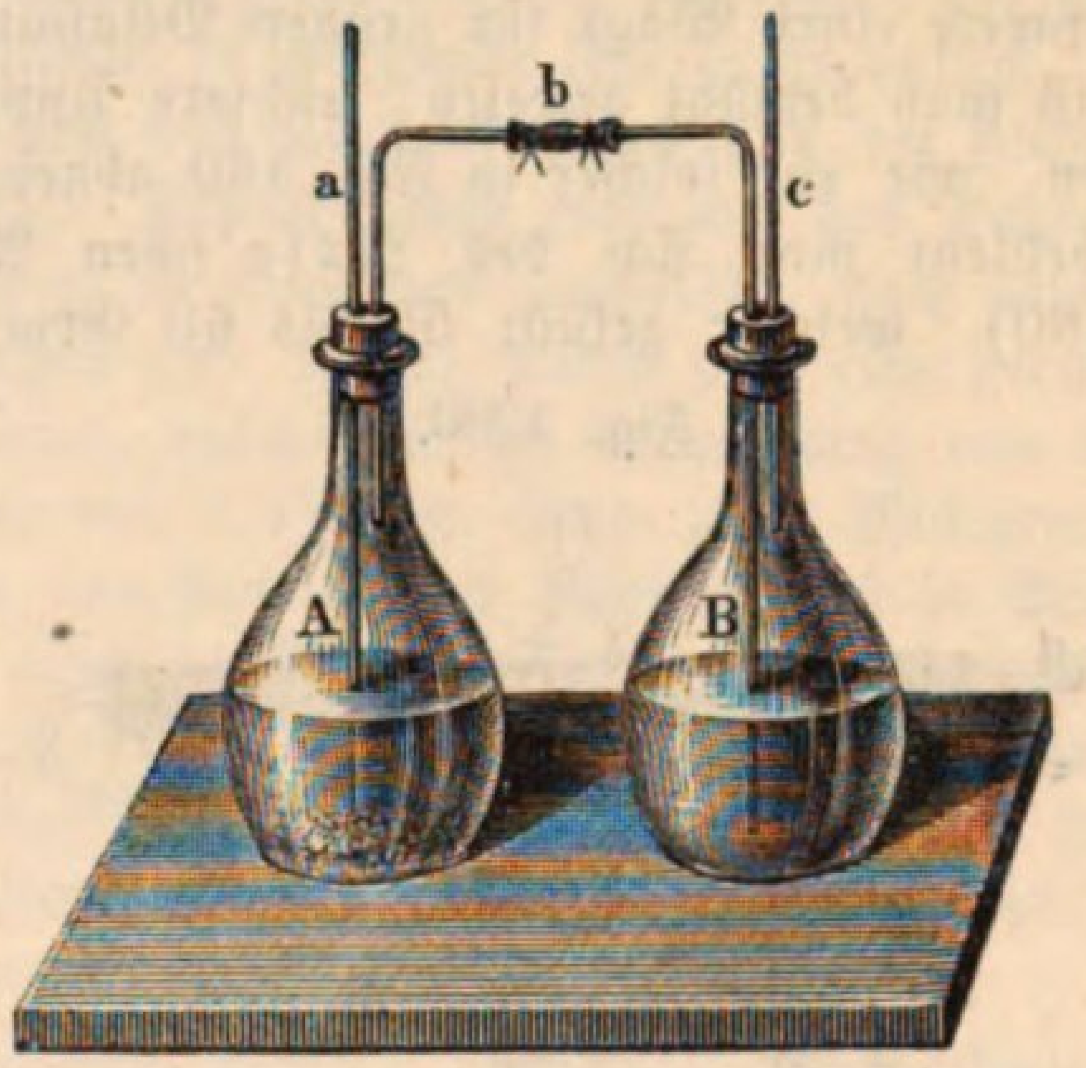
dünnen Messingblechschiffchen (Fig. 1278) von etwa 90 Millim. unterer und 55 Millim. oberer Länge, 20 Millim. vorderer und 50 Millim. hinterer Weite.

Am einfachsten thut man die getrockneten Proben noch heiß in dünne Glasröhren von 12 bis 14 Centimeter Länge und 8 bis 10 Millimeter Weite, verkorkt diese gut, läßt erkalten und wägt dann ab. Da der getrocknete Braunstein sehr hygroskopisch ist, so sucht man eine Wasseraufnahme dadurch thunlichst zu verhüten, daß man das geschlossene Rohr wägt, rasch eine entsprechende Menge Braunstein daraus ins Lösegefäß gießt und das Röhrchen wieder wägt. Durch Feilstriche an demselben läßt sich die zu nehmende Menge ungefähr markiren. Wegen schwerer Zersetzbarkeit mancher Braunsteinsorten empfiehlt es sich, dieselben stets sehr fein zu pulvern und zu sieben.

B. Bestimmung des Mangansuperoxydgehalts. Hierzu empfehlen sich nachstehende Methoden:

1) Probe von Fresenius-Will*). Man thut in die dünnwandige Flasche *A* des Fresenius-Will'schen Apparats (Fig. 1279) von reicheren Erzen 2 Grm., von ärmeren 4 bis 5 Grm. sehr fein geriebenen, bei 100° C. getrockneten Braunstein, fügt das 2½-fache gepulvertes neutrales kleesaures Kali (oder etwas weniger Natronsalz) hinzu und füllt den etwa 120 C.-C. haltenden Kolben zu ⅓ mit Wasser. Nachdem der etwa 100 C.-C. fassende Kolben *B* zu ⅓ mit englischer Schwefelsäure versehen worden, verbindet man beide Kolben mit dem Rohr *b* und schließt die Röhre *a* mit einem Wachspfropf oder besser mit einem eng anschließenden Kautschukrohr, in dessen offenes Ende ein kurzes Stückchen Glasstab gesteckt wird. Nachdem der Apparat auf einer hinreichend starken Wage tarirt, saugt man, wie bei der Potaschenprobe (S. 522) angegeben, Schwefelsäure aus *B* in *A* über, welche aus dem kleesauren Kali Kleesäure, und aus dem Braunstein Sauerstoff ausscheidet. Kommen diese beiden zusammen, so

Fig. 1279.



entsteht Kohlensäure, welche durch *b* und *c* entweicht, nachdem sie beim Durchstreichen der Schwefelsäure in *B* getrocknet worden ($MnO_2 + C_2O_3 + SO_3 = MnO.SO_3 + 2CO_2$). Sobald der Braunstein nach wiederholtem Uebersaugen von Schwefelsäure, nöthigenfalls zuletzt durch etwas Erhitzen über einer Spirituslampe, völlig zersetzt worden, entfernt man, wie bei der Potaschenprobe, den Verschluß von *a*, saugt durch *c* die Kohlensäure aus, bringt den erkalteten Apparat auf die Wage und berechnet aus dem Kohlensäureverlust den Mangansuperoxydgehalt, indem nach obiger Formel 2 Aeq. CO_2 (44) 1 Aeq. MnO_2 (43,57) entsprechen. Die Temperatur darf während des Versuches die Siedhitze des Wassers nicht übersteigen, weil sonst eine Umwandlung der Kleesäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas durch Schwefelsäure allein stattfindet.

Bei Anwesenheit von Carbonaten und von Eisenverbindungen erfolgen ungenaue Resultate. Eisenoxyd kann namentlich beim Erhitzen Oxalsäure in Kohlensäure umwandeln und Eisenoxydul vermindert die entwickelbare Chlormenge. Flußspath bei Gegenwart von Quarz oder Silicaten kann die Bildung von Kieselfluorgas veranlassen.

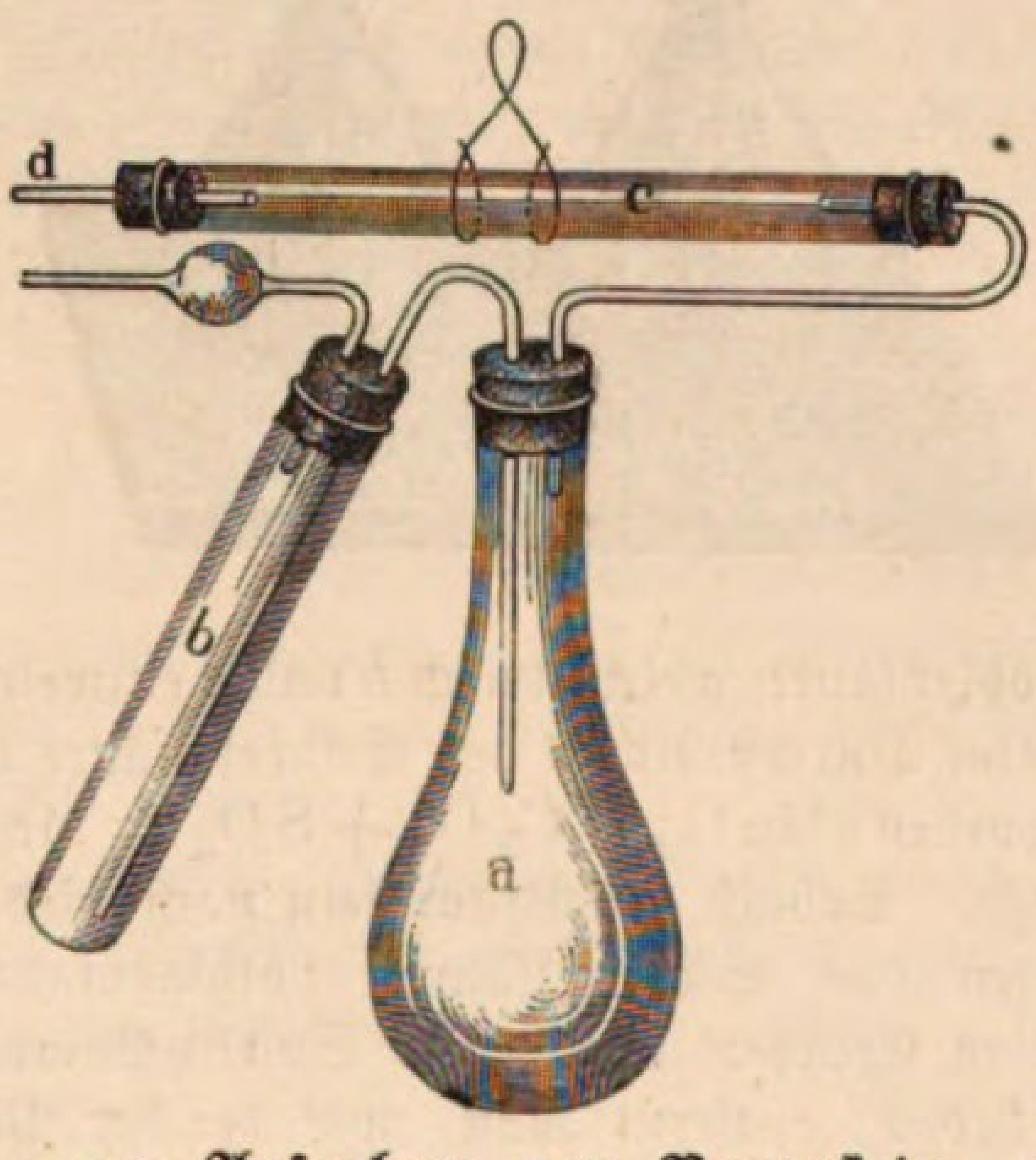
Damit bei Anwesenheit von kohlensauren Erden das Proberesultat nicht beeinträchtigt wird, übergießt man den Braunstein in *A* mit ¼ des Kolbeninhalts Wasser, fügt einige Tropfen mit dem 5-fachen Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu und erwärmt unter öfterem Umschwenken. Ist die Flüssigkeit noch stark sauer und zeigt sich keine Kohlensäureentwicklung mehr, so hängt man ein Glasröhrchen mit kleesaurem Kali an einem eingeklemmten Faden in *A* auf, tarirt den auf gewöhnliche Weise zusammengestellten Apparat, läßt dann das Röhrchen mit kleesaurem Kali in die Flüssigkeit fallen und verfährt weiter, wie oben angegeben. — Um das Einhängen des Röhrchens mit Kleesäure zu vermeiden, neutralisirt Röhr (Fresenius' Zeitschr. 1, 48) nach Austreibung der Kohlensäure aus den Erdsalzen die freie Schwefelsäure durch kohlensäurefreies

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 49, 137.

Natron bis zur alkalischen Reaction, läßt erkalten, fügt oxalsaures Natron hinzu und operirt wie gewöhnlich weiter. — Kolb bestimmt die durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Braunstein ausgetriebene Kohlensäure im Kaliapparat und fügt dann erst Kleesäure hinzu (Fresenius' Zeitschr. 1, 110).

Da der Apparat von Fresenius-Will wegen seiner Schwere einer Wage für größere Belastungen bedarf, so ist man bemüht gewesen, leichtere Apparate zu construiren, wie ein solcher in Fig. 960 abgebildet ist. Häufig bedient man sich des Rose'schen Apparats (Fig. 1280), welcher gefüllt 50 bis 60 Grm. wiegt.

Fig. 1280.



a Kolben zur Aufnahme von Braunstein, neutralem kleesauren Kali und Wasser, *b* Glasröhre zur Aufnahme mit gleichem Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, *c* Chlorcalciumrohr. Nachdem der Apparat tarirt, neigt man ihn, wobei Schwefelsäure aus *b* in *a* überfließt und die entwickelte Kohlensäure durchs Chlorcalciumrohr *c* entweicht. Nach beendigter und gleichfalls durch etwas Erwärmen zu unterstützender Zersetzung saugt man durch *d* die Kohlensäure aus und verfährt weiter wie oben. Kolbe's Apparat (Fresenius' Zeitschr. 1, 81. 110) ist sehr einfach.

Lunge (Dingler's Journ. 186, 210) giebt der Fresenius-Will'schen Methode vor allen anderen den Vorzug, weil sie wenig Geschicklichkeit verlangt, unabhängig von Maßflüssigkeiten ist, mit größeren Quantitäten arbeitet und die Bestimmung der Kohlensäure gestattet, nur muß man immer völlig abkühlen lassen, am besten zuletzt einige Zeit im Glasgehäuse der Wage; auch müssen die Korke mit Wachs oder Paraffin getränkt sein. Der einfachste, am leichtesten herzustellende und billigste Apparat ist der Mohr'sche (Titrirmethoden von Mohr S. 495), der, wie bemerkt, gleich eine Kohlensäurebestimmung gestattet. Derselbe besteht aus einem Kolben, durch dessen Stöpsel einmal eine mit Wachspfropf zu versehende Röhre bis auf den Boden geht, dann eine eben bis unter den Stöpsel reichende, oberhalb desselben sich erweiternde und oben mit Stöpsel und engerem Glasrohr versehene Röhre sich befindet. Die weitere Röhre ist mit Bimsteinstückchen gefüllt. Man gießt Schwefelsäure durch die Bimsteinröhre in den Kolben, wägt den Apparat für sich, schüttet die abgewogene Menge Braunstein (2,97 Grm.) ein und verschließt sofort. Findet kein Aufbrausen Statt, so ist keine Kohlensäure vorhanden; anderenfalls erwärmt man gelinde zur Austreibung derselben, läßt erkalten, saugt Luft durch den Apparat und wägt, wo dann der Verlust den Kohlensäuregehalt ergiebt. Je nach der Stärke des Braunsteins schüttet man jetzt 4 bis 5 Grm. Oxalsäure in den Kolben und verfährt wie gewöhnlich. Verfährt man mit den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, so stimmen zwei Analysen mindestens immer um $^1/_{10}$ Proc. überein. Nimmt man, wie manche englische Chemiker thun, das Aeq. des $MnO_2 = 44$, also gleich dem der entweichenden Kohlensäure an, so muß dies bei Vergleichung der Resultate englischer und deutscher Proben berücksichtigt werden.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen Resultate sind regelmäßig etwas niedriger, etwa um $^1/_2$ Procent, als die nach dem unten erwähnten Bunsen'schen Verfahren erhaltenen, selbst wenn man bei letzterem die nöthige Correction anbringt. Dies hat seinen Grund darin, daß reinste Salzsäure und reinstes Jodkalium beim Kochen etwas Jod ausscheiden, dessen Menge man gewöhnlich nicht berücksichtigt, die aber durch eine Vorprobe behuf Erzielung richtiger Resultate zu ermitteln und in Abzug zu bringen ist.

2) Probe von Fikentscher-Nolte *). 1 bis 2 Grm. und mehr (je nach dem Gehalt) getrockneter und sehr fein geriebener Braunstein werden in einem Kolben mit dem 8-fachen eisenoxydfreien Eisenvitriol und einem bei 100° im Luftbad getrockneten, im Exsiccator erkalteten und genau gewogenen blanken Kupferblechstreifen von galvanischem Kupfer von dem 4- bis 5-fachen Gewichte des Erzes zusammengethan, der Kolben mit etwa 30 bis 35 C.-C. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und bis zur Mitte des Bauches mit destillirtem Wasser versehen, so daß das Kupfer jedenfalls reichlich bedeckt wird, und das Ganze in dem mit Kautschukventil versehenen, schief gestellten Kolben (Fig. 1281) so lange (2 Stunden und länger) bei möglichstem Luftabschluß fortwährend im Kochen erhalten, bis nach vorheriger völliger Zersetzung des Braunsteins die anfangs braune oder gelbrothe Lösung farblos geworden. Man füllt alsdann den Kolben mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser, gießt die Flüssigkeit ab, nimmt den matt gewordenen Kupferstreifen rasch heraus, spült ihn ab, trocknet ihn anfangs mit Fließpapier, ohne zu reiben, dann bei 100° C. im Luftbad vollständig, läßt ihn im Exsiccator erkalten und wägt ihn, wo man

Fig. 1281.



*) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 18, 160. 173; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1859, S. 149; 1864, S. 374.

dann aus dem Kupferverlust den Gehalt an Mangansuperoxyd berechnen kann.

Es wird nämlich beim Zusammenwirken der obigen Ingredienzien im Kolben zunächst aus dem Braunstein und der Salzsäure Chlor entwickelt ($MnO_2 + 2 ClH = MnCl + 2 HO + Cl$), welches das Eisen im zugesetzten Eisenvitriol höher oxydirt, so daß sich eine entsprechende Menge Eisenchlorid bildet ($MnO_2 + 2 FeCl + 2 HCl = MnCl + Fe_2Cl_3 + 2 HO$), und zwar macht 1 Aeq. Mangansuperoxyd 1 Aeq. Chlor zur höheren Chlorirung von 2 Aeq. Eisenchlorür frei. Wird nun die von Eisenchlorid braun gefärbte Lösung bei Luftabschluß mit metallischem Kupfer gekocht, so giebt das Eisenchlorid das aufgenommene 1 Aeq. Chlor an 2 Aeq. Kupfer ab und es entsteht unter Auflösung einer äquivalenten Menge Kupfer farbloses Eisen- und Kupferchlorür ($Fe_2Cl_3 + 2 Cu = 2 FeCl + Cu_2Cl$). Da das Cu_2Cl nur in Salzsäure, nicht aber in Wasser löslich ist, so kann sich dasselbe, wenn kein Säureüberschuß vorhanden, zum Theil als weißes Pulver ausscheiden. Da nach obigen Formeln 1 Aeq. MnO_2 aus Salzsäure 1 Aeq. Chlor frei macht, welches, zunächst im Eisenchlorid gebunden, 2 Aeq. Kupfer auflöst, so entsprechen 2 Aeq. aufgelösten Kupfers (63,36) 1 Aeq. Mangansuperoxyd (43,57). War der Kupferverlust bei Anwendung von 1 Grm. Braunstein = 1 Grm., so enthält der Braunstein circa 69 Proc. Superoxyd, wenn derselbe eisenoxydfrei ist.

Bei einem Eisenoxydgehalt (Eisenoxydul und Carbonate schaden nicht) desselben bedarf es noch einer Gegenprobe, da das Eisenoxyd mit Salzsäure Eisenchlorid giebt, welches zur Auflösung von Kupfer beiträgt und dadurch den Gehalt an Mangansuperoxyd zu hoch erscheinen läßt. Bei dieser Gegenprobe wird eine gleiche Menge Braunstein, wie bei der Hauptprobe, ohne Kupfer so lange mit Salzsäure erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen (auch durch Indigopapier zu erkennen), also alles MnO_2 zerstört ist. Die Manganchlorür und Eisenchlorid enthaltende Lösung kocht man in obiger Weise bis zum Farbloswerden mit dem 3- bis 4-fachen Kupfer und zieht den durch das Eisenoxyd veranlaßten Kupferverlust von dem bei der Hauptprobe gefundenen ab.

Im Vergleich zu der vorigen Probe erfordert die vorstehende keinen besonderen Apparat, sondern nur einen Glaskolben, und kohlensaure Erden influiren nicht, dagegen erfordert sie längere Zeit, bei einem Eisenoxydgehalt eine Gegenprobe und nachstehende Vorsichtsmaßregeln:

a) Die Verhütung einer oxydirenden Einwirkung auf die Kupfer- und Eisenchlorür enthaltende Flüssigkeit, weil sich diese sonst höher oxydiren und dann neue Mengen Kupfer auflösen würde, so daß der Gehalt an Mangansuperoxyd zu hoch gefunden wird. Man muß deshalb eisenoxydfreien Eisenvitriol (II. 453) anwenden, durch ein Kautschukventil den Luftzutritt abhalten, beim Abspülen des Kupfers rasch verfahren und überall zu den Operationen luftfreies ausgekochtes Wasser anwenden. Die genauesten Resultate werden erhalten, wenn man während der ganzen Operation durch den schiefgestellten zugestöpselten Kolben reine Kohlensäure mittelst einer durch den Stöpsel bis nahe auf den Boden des Kolbens gehenden Röhre leitet und diese durch eine zweite Röhre im Stöpsel in Wasser, behuf Abschlusses der Luft vom Kolben, treten läßt. Um die Kohlensäure luftfrei zu erhalten, läßt man sie durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure streichen, in welcher ein Kupferblech sich befindet. Da sich Kupfer bei Luftzutritt in Salzsäure sehr leicht auflöst, so ist das Hervorragen des Kupferstreifens aus der Flüssigkeit zu vermeiden. Früher nahm man an, das Kupfer sei bei Luftabschluß in Salzsäure unlöslich; nach neueren Untersuchungen (S. 1049) findet aber eine geringe Auflösung Statt, welche man bei Anwendung von 30 C.-C. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zu 2 Milligrm. annehmen und von dem ganzen Kupferverlust in Abrechnung bringen kann. Es empfiehlt sich zur thunlichsten Verhinderung einer Kupferlösung in Salzsäure, die Flüssigkeit möglichst neutral zu machen, wo die dann erfolgende Ausscheidung von Kupferchlorür nichts schadet, und zu verdünnen.

b) Die Anwendung von reinem galvanischen Kupfer, da die im gewöhnlichen Kupfer vorkommenden Unreinigkeiten sich demnächst auf dem Kupfer als schwarzer Ueberzug ausscheiden, welcher sich beim Abtrocknen mit Fließpapier leicht wegwischen läßt. Die Reaction wird beschleunigt, wenn man den Kupferstreifen mit einem Platindraht umwickelt. Die Elasticität desselben verhindert auch ein Hervortreten des Kupfers aus der Flüssigkeit beim Stoßen in Folge anwesender unlöslicher Erden oder ausgeschiedenen Kupferchlorürs. Das Kupfer muß im Luftbad getrocknet und im Exsiccator abgekühlt werden.

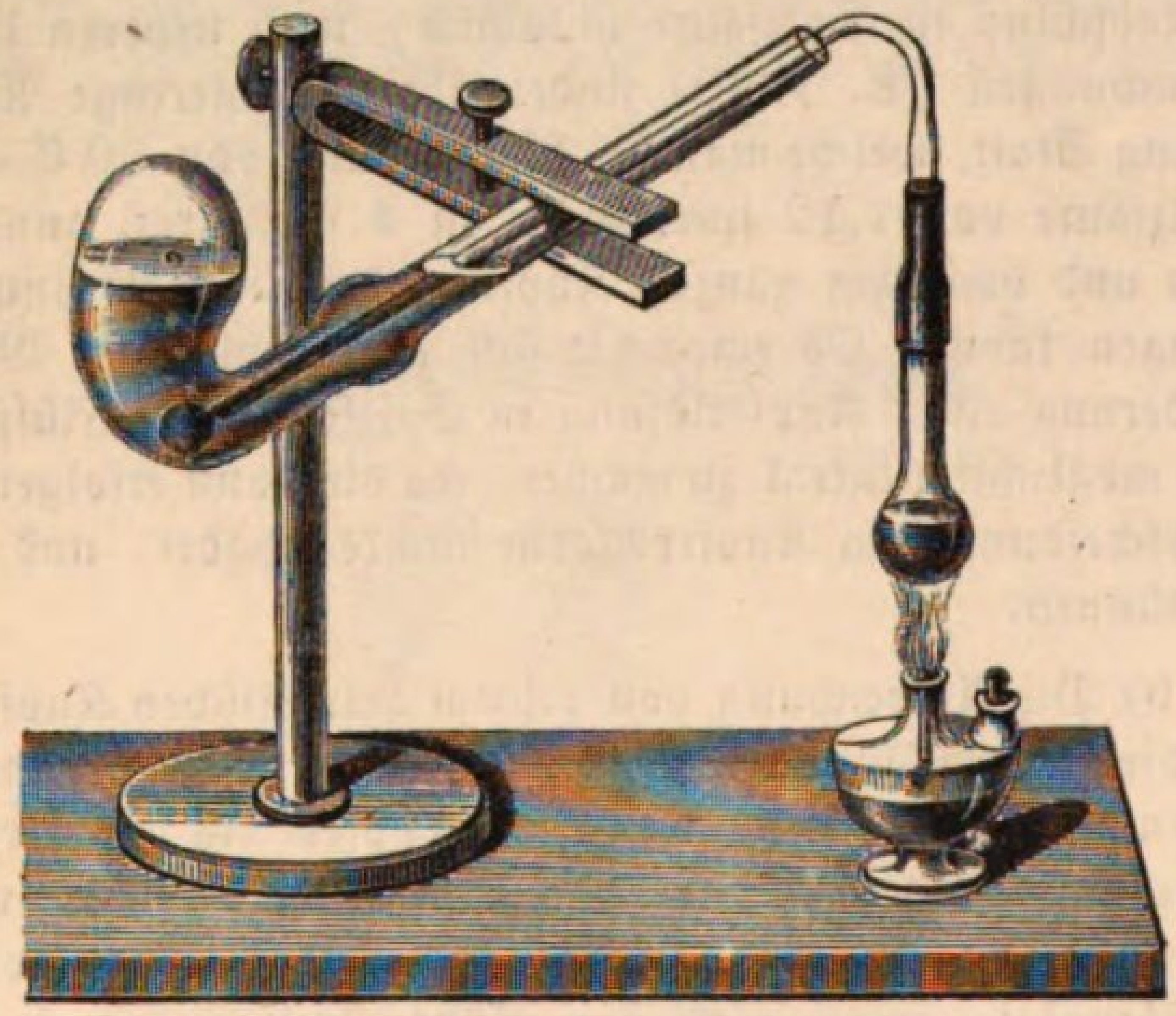
3) Volumetrische Proben und zwar:

a) Levol's Probe (Dingler's Journ. 85, 299). Man löst 0,8 bis 1,0 Grm. Clavierdsaitendraht in einem kleinen schiefliegenden Kolben mit langem Halse in reiner, etwas verdünnter Schwefelsäure (statt des Eisens setzt man auch wohl gleich Eisenvitriol oder ein Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak hinzu), bringt 0,5 bis 0,6 Grm. feingeriebenen, in einem Röhrchen abgewogenen Braunstein sammt Röhrchen in den Kolben und erhitzt vorsichtig bis zur Zersetzung alles Braunsteins, wobei ein Theil des im Ueberschuß vorhandenen Eisenoxyduls vom aus dem Braunstein ausgeschiedenen Sauerstoff höher oxydirt wird, und zwar werden 2 At. Eisenoxydulsalz durch 1 At. MnO_2, Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 oxydirt ($MnO_2 + 2 FeO . SO_3 + x SO_3 = MnO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3 SO_3$). Um vor dem Versuche die Luft aus dem Kolben auszutreiben, fügt man wohl einige erbsengroße Stücke doppeltkohlensaures Natron hinzu und setzt rasch einen Kork mit gebogener Glasröhre auf, deren eines Ende in einem anderen Kolben in Wasser taucht. Man verdünnt nun die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser, schüttet sie rasch in ein Becherglas und titrirt das nicht oxydirte Eisenoxydul wie bei der Marguerittte'schen Eisenprobe (Bd. II. S. 139) mittelst Chamäleons zurück. Zieht man den dabei gefundenen Eisengehalt von dem angewendeten ab, so ergiebt die Differenz den dem Mangansuperoxydgehalt entsprechenden höher oxydirten Eisenge-

halt und zwar entsprechen 2 At. Eisen (56) 1 At. Mangansuperoxyd (56). Keinerlei Verunreinigung hat auf das Proberesultat einen Einfluß.

b) **Bunsen's Methode.** Man löst einige Decigramm (z. B. 0,4 oder 0,5 Grm.) sehr feingepulverten Braunsteins in einem Kölbchen in reiner rauchender Salzsäure (Fig. 1282), erwärmt, leitet das ausgetrie-

Fig. 1282.

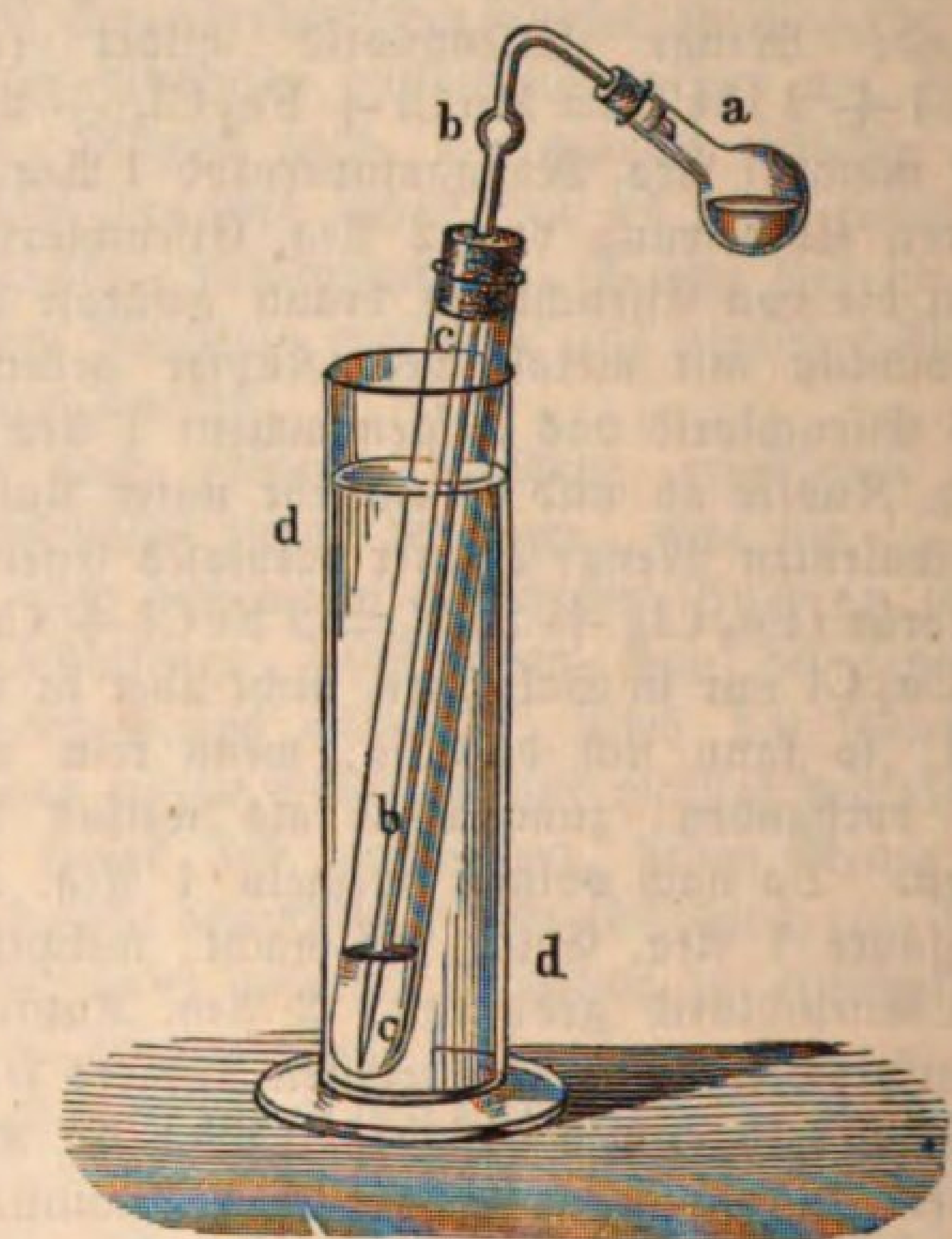


bene Chlor in eine in einer Retorte befindliche Jodkaliumlösung, wobei sich Jod ausscheidet und in letzterer mit brauner Farbe auflöst. Das freie Jod wird mit schwefliger Säure (S. 439) oder besser nach Schwarz mit unterschwefligsaurem Natron (S. 440) titrirt. Es entspricht dann 1 At. ausgeschiedenes Jod 1 At. Chlor und dieses wieder 1 At. MnO_2. Diese, einige Uebung erfordernde Methode wird in ihren Resultaten von keinerlei Verunreinigungen des Braunsteins alterirt. Man muß aber nach Lunge stets einen Vorversuch mit den Reagentien machen, weil sich beim Erhitzen des reinsten Jodkaliums mit reinster Salzsäure etwas Jod ausscheidet, welches mit Normal-Hyposulfitlösung zu messen und abzuziehen ist (Dingler's Journ. 186, 211). — Der obige Apparat ist mehrfach modificirt worden; man hat dem Hals der Retorte mehrere Kugeln gegeben oder nach Fresenius die Retorte durch zwei U-förmige mit einander verbundene und mit Jodkaliumlösung gefüllte Kugelröhren verbunden, welche zur vollständigeren Absorption des Chlors theilweise in kaltem Wasser steht. Mohr bedient sich folgenden Apparats (Fig. 1283): Man erhitzt Braunstein und Salzsäure im Kölbchen *a* mittelst einer Spirituslampe und leitet das Chlor durch *b* in eine Jodkaliumlösung in der Röhre *c*, welche letztere in dem Cylinder *d* in Wasser steht. Zweckmäßiger als durch einen Kork verbindet man *a* und *b* nach Lunge (Dingler's Journ. 186, 212) durch ein Kautschukrohr, wie in Fig. 1282.

Zum Titriren des Jodes verwendet Mohr arsenige Säure in alkalischer Lösung, wobei kein Verlust durch Entweichen von Chlor vorkommen kann (I. 1371; III. 439). Braun glüht den Braunstein, behandelt das entstandene Manganoxydoxydul mit frischbereiteter Eisenchlorürlösung und bestimmt das oxydirte Eisen unter Zuziehung von Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron (Fresenius' Zeitschr. 6, 67).

c) **Hempel's Probe mit Oxalsäure***). Man bringt 4,37 Grm. Braunstein mit 10 C.-C. reiner

Fig. 1283.



Schwefelsäure und 100 C.-C. Oxalsäurelösung (welche im Liter 63 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthält, wo dann 100 C.-C. 4,37 Grm. MnO_2 entsprechen) in einem Kolben zusammen, wobei der aus dem Braunstein ausgeschiedene Sauerstoff einen entsprechenden Theil Kleesäure in Kohlensäure verwandelt (S. 1721). Nachdem die Zersetzung nöthigenfalls unter Erwärmen vollendet, gießt man die Lösung in ein Becherglas, verdünnt bis zu 500 C.-C., erhitzt fast zum Sieden und titrirt mit einer Chamäleonlösung, bis der letzte Tropfen eine rothe Färbung hervorbringt. Man erfährt hierdurch die Menge der vom Braunstein nicht zersetzten Oxalsäure und aus der Differenz derselben und der angewendeten (100 C.-C.) die Menge der zersetzten Oxalsäure, wovon 1 Aeq. mit 1 Aeq. Mangansuperoxyd 2 Aeq. Kohlensäure liefert, so daß 1 Aeq. Oxalsäure 1 Aeq. Mangansuperoxyd entspricht.

Die Chamäleonlösung wird dadurch titrirt, daß man 100 C.-C. Oxalsäurelösung mit Schwefelsäure versetzt, sie mit heißem Wasser verdünnt und Chamäleonlösung bis zum Eintritt des Reactionsendes zusetzt.

C. **Bestimmung der zur Zersetzung des Braunsteins erforderlichen Säuremenge.**

Man ermittelt mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerthe den Titer von 10 Cubikcentimeter Salzsäure von etwa 1,17 spec. Gew. (S. 470), erwärmt dieselbe mit 1 Grm. des Braunsteins in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben und läßt die entweichenden gasförmigen Producte von Wasser absorbiren. Nach der Zersetzung des Braunsteins gießt man das saure Wasser zum Rückstand, erhitzt zur Entfernung des

---

*) Liebig's Jahresber. 1853, S. 627.

absorbirten Chlors kurze Zeit stärker, aber nicht mehr, als erforderlich, um einen Salzsäureverlust möglichst zu vermeiden, verdünnt mit Wasser und titrirt die noch freie Salzsäure mit Normalätznatronlauge, wo sich dann aus der Differenz beider Titrirungen die verbrauchte Salzsäuremenge ergiebt. Es genügt meist, um ein Entweichen von Salzsäure zu vermeiden, die Zersetzung in einem langhalsigen schiefgestellten Kolben vorzunehmen, welcher mit einer etwa 3 Fuß langen Glasröhre versehen ist. — Das Titriren der Säuren mittelst Aetznatrons läßt sich dadurch vermeiden, daß man in die Säure vor und nach dem Versuche ein gewogenes Stück reinen Marmor thut und aus der Differenz der Verluste, welche derselbe in beiden Fällen erleidet, die verbrauchte Säuremenge bestimmt. 100 Marmor sättigen 70,5 trockne und 205 Salzsäure von 1,17 spec. Gew. Bei Anwendung einer Säure von 1,09 spec. Gew. oder 18,2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt entsprechen 7,3 Milligr. Chlorwasserstoff 1 Centigr. gelöstem Marmor. — Eine andere Methode zur Säurebestimmung beschreibt Varrentrapp in Liebig's Handwörterb. d. Chem., 2. Aufl., Bd. II., 2. Abthl., S. 361, welche darauf beruht, daß reines Superoxyd, mit gewissen Mengen Schwefelsäure und neutralem kleesauren Kali zusammengebracht, eine gewisse Menge Kohlensäure liefern muß. Erfolgt weniger, so ist die Schwefelsäure theilweise zur Lösung fremder Substanzen verwendet.

Metallisches Mangan. Darstellung. Reines kohlensaures Manganoxydul wird mit Oel getränkt und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht, bis keine mit Flamme verbrennenden Gase mehr gebildet werden. Die kohlige Masse reibt man von Neuem mit Oel an, glüht sie und wiederholt dieses noch einige Male, bis eine hinreichende Menge von Kohle dem Manganoxydul beigemengt ist. Diese Masse wird nun in die Höhlung eines Kohlentiegels gedrückt, mit Kohlenpulver bedeckt und mit dem aufgelegten Deckel im Sefström'schen Ofen zwischen Kohks wenigstens eine Stunde lang der heftigsten Hitze ausgesetzt, die durch das Gebläse hervorzubringen ist.

Bunsen reducirt das Mangan aus der Lösung des Manganchlorürs auf elektrolytischem Wege, indem er einen möglichst intensiven galvanischen Strom auf die Flüssigkeit wirken läßt. Er bedient sich dazu einer Zersetzungszelle, deren einer Pol durch die innere Hohlfläche eines mit Salzsäure gefüllten Kohlentiegels gebildet wird, welcher in einem Porzellantiegel steht und durch ein Wasserbad heiß erhalten wird. Eine in diesem Kohlentiegel stehende, zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit dienende kleine Thonzelle enthält als zweiten Pol einen schmalen Platinstreifen, an dessen Oberfläche der radial von den Tiegelwänden ausgehende Strom zu einer großen Dichtigkeit zusammengedrängt wird. Das metallische Mangan setzt sich in schönen, metallglänzenden Blättern auf dem Platinpol ab.

In größeren Mengen läßt sich das Mangan nach Brunner durch Reduction des Fluormangans (s. u.) mittelst Natriums darstellen. Man schichtet 2 Th. vollkommen trocknes Fluormangan in kleinen Portionen mit 1 Th. dünn ausgeplattetem Natrium in einem hessischen Schmelztiegel, bis dieser zur Hälfte davon gefüllt wird. und drückt das Gemenge mit einem Pistill fest ein. Darüber schüttet man eine 1 Zoll starke Schicht geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz und füllt den leerbleibenden Raum mit erbsengroßen Stücken Flußspath. Den Tiegel bringt man in einen Gebläseofen und giebt anfangs sehr gelindes Feuer. Die Reduction findet schon unter der Rothgluth Statt. Man erkennt sie an einem durch die Reaction hervorgebrachten heftig zischenden Geräusch und an dem Hervorbrechen gelber, durch Verbrennung des zum Theil verflüchtigten Natriums gebildeter Flammen. Sobald dies vorüber, setzt man das Gebläse in Gang, erhitzt eine halbe Stunde lang zum heftigsten Glühen und läßt dann langsam erkalten. Der Tiegel wird zerschlagen, über dem Metallregulus liegt eine Salzschlacke, die durch Hammerschläge von dem Metall getrennt wird. Sollte durch unzureichende Hitze nicht alles Mangan zusammengeflossen sein, so pulvert man die Masse im Stahlmörser, vermischt sie mit wasserfreiem Kochsalz und setzt sie von Neuem der Gluth aus. Die Anwendung des Borax als Flußmittel ist zu vermeiden.

Noch einfacher erhält man das metallische Mangan nach Brunner, indem man gleiche Theile Manganchlorür und Flußspath, beide feingepulvert, zusammenschmilzt, die flüssige Masse ausgießt, sie nach dem Erkalten pulvert und dann auf dieselbe Weise wie das Fluormangan mit Natrium reducirt.

Endlich gab Brunner noch ein drittes Verfahren an, welches darin besteht, daß man wasserfreies gepulvertes Manganchlorür mit seinem gleichen Gewicht Flußspath mengt und auf je 15 Grm. der Mischung 3 Grm. Natrium hinzufügt. In diesen Quantitäten trägt man die Substanzen in einen schwachglühenden Tiegel, wartet, bis die heftige Reaction vorüber ist, und giebt dann nach einander noch 10 bis 12 Portionen der Salzmischung und Natrium hinzu, bedeckt mit einer Schicht von wasserfreiem Kochsalz und erhitzt 10 Minuten lang zum Weißglühen. Nach dem Erkalten findet man das Metall am Boden des Tiegels unter der Schlacke.

Auf 100 Th. Natrium erhält man nach dem Brunner'schen Verfahren gegen 65 Th. Mangan. Dieses ist aber nicht chemisch rein, sondern enthält 1,6 bis 6,8 Proc. Silicium, welches aus den Schmelzgefäßen aufgenommen ist. Um es hiervon zu befreien, pulvert man das Metall im Stahlmörser und vermengt es mit dem Doppelten seines Gewichts Kochsalz, welches 1 Proc. chlorsaures Kali enthält. Beim Zusammenschmelzen wird das Silicium verbrannt bis auf 0,1 Proc. und geht als Kieselsäure in die Schlacke.

Sainte Claire Deville reducirt chemisch reines Manganoxydoxydul mit einer zur Reduction des ganzen Metallgehalts nicht völlig ausreichenden Menge Zuckerkohle in einem aus gebranntem Kalk angefertigten Tiegel im heftigsten Gebläsefeuer, welches er mittelst eigener zu diesem Zweck construirter Lampen unterhält. Das Metall ist frei von Silicium und Kohlenstoff.

Fremy erhitzt wasserfreies Manganchlorür in einem kleinen Schiffchen im Porzellanrohr zum Rothglühen und läßt Natriumdämpfe in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf das Chlorür wirken. Das Metall

scheidet sich dabei in krystallinischer Form ab. Giles stellt durch Behandlung einer Manganchlorürlösung mittelst Natriumamalgams Manganamalgam her, welches bei der Destillation in einer gebogenen Röhre, die mit Steinöldampf gefüllt ist, metallisches Mangan in fein vertheiltem Zustande liefert.

Eigenschaften. Je nach der Darstellungsweise variiren die Eigenschaften des Mangans etwas. Das nach Bunsen dargestellte Mangan ist nicht stark metallglänzend, es läuft aber an feuchter Luft so leicht wie das Kalium an. Nach Deville's Methode zersetzt das gepulverte Mangan das Wasser schon bei einer Temperatur, die die gewöhnliche kaum übersteigt. Nach Brunner wird das Mangan bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nur sehr langsam angegriffen; doch verliert es bei längerer Berührung mit demselben seinen Glanz und bedeckt sich nach mehreren Tagen mit einem Hauch von Oxyd; kochendes Wasser zeigt diese Einwirkung schneller, eine Entwicklung von Wasserstoffgas kann jedoch dabei nicht beobachtet werden. Nach Andree zerfällt metallisches Mangan, der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt, unter Entwicklung von Wasserstoff zu einem rothbraunen Pulver von metallischem Mangan, Manganoxydul-oxyd, etwas Kohle und Silicium, welches mit Salzsäure erst Wasserstoff entwickelt, dann sich mit brauner Farbe auflöst und beim Erwärmen Chlor entläßt. An der Luft erhitzt geht Mangan schnell in Oxyduloxyd über, in Sauerstoff unter Erglühen. Das Mangan wird durch kein anderes Metall aus seinen Lösungen gefällt, weil es in so feiner Vertheilung das Wasser zersetzen würde. Die Farbe des Mangans ist nach Deville der des Wismuths ähnlich, nach Brunner ist sie dieselbe wie die gewisser Sorten von hellem Gußeisen, weißgrau. Es ist so hart, daß es von einer Stahlfeile nicht merklich angegriffen wird. Eckige Stücke des Metalls ritzen sogar mit Leichtigkeit Glas und Stahl. Es ist nach Brunner einer ausgezeichneten Politur fähig und wird hierin von keinem anderen Metall übertroffen. Polirte Platten erhielten sich in der Atmosphäre eines Laboratoriums sechs Wochen hindurch unverändert, so daß Brunner das Metall zur Construction von Teleskopspiegeln anwenden zu können glaubt. Es ist sehr spröde, zerbricht unter dem Hammer und läßt sich pulvern. Es ist nicht magnetisch. Verdünnte Säuren lösen das Mangan unter Bildung von Oxydulsalz und Wasserstoffentwicklung; auch beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht unter Stickstoffoxydgasentwicklung nur Oxydul in der Lösung. Beim Erhitzen an der Luft läuft es mit den Farben des Stahls an und bedeckt sich endlich mit einer braunen Oxydschicht. Spec. Gew. 8,0. Spec. Wärme des nach Brunner's Verfahren dargestellten, einen geringen Siliciumgehalt besitzenden Mangans zwischen 97 und 14° = 0,1217; unreines, im Kohlentiegel reducirtes, viel Kohlenstoff und Silicium enthaltendes Mangan ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 20° zu 0,1332. Sehr strengflüssig.

Legirungen des Mangans. Dieselben sind noch wenig studirt; in technischer Beziehung am wichtigsten ist die Legirung des Mangans mit Eisen.

Mangan und Eisen. Legirungen von reinem Eisen mit reinem Mangan sind kaum bekannt, wohl aber solche mit einem gleichzeitigen Kohlenstoffgehalt, wie sie z. B. (bei der Verschmelzung manganhaltiger Eisenerze) im Hohofen entstehen. Von der Wirkung des Mangans bei der Eisenbereitung und den Mitteln, seinen Gehalt im Roheisen zu erhöhen, war bereits (II. 113. 376) die Rede. Karsten fand den höchsten Mangangehalt in einem sich ganz tadellos verhaltenden Stabeisen zu 1,85 Proc. Dick fand in einem König, der durch heftiges Glühen von 12 Th. Manganoxyduloxyd, 400 Th. Eisenoxyd und 92 Th. Kohle im Kohlentiegel erhalten war, 95,97 Eisen, 3,21 Mangan und 0,56 Graphit.

Prieger stellt verschiedene Legirungen von kohlenstoffhaltigem Eisen und Mangan dar, welche bei der Schmiedeeisen- und Stahlbereitung zu $^1/_{10}$ bis 5 Proc. zugesetzt ein ausgezeichnetes Material geben sollen. Zur Erzielung des Eisenmangans mengt man Manganoxyd mit metallischem Eisen (Gußeisengranalien, Eisenfeile, Drehspäne von Eisen und Stahl) und so viel Holzkohlenpulver, daß dasselbe der Menge des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs entspricht. Die Größe des Eisenzusatzes richtet sich nach den Eigenschaften, welche die Legirung erhalten soll. Das Gemenge wird in Quantitäten von 40 bis 50 Pfd. in einem Graphittiegel mit Kohle, Flußspath und Kochsalz oder überhaupt mit Substanzen bedeckt, welche den Luftzutritt abhalten. Nachdem der Tiegel einer mehrstündigen Weißgluth ausgesetzt, läßt man ihn erkalten und findet dann auf seinem Boden die Legirung von Eisen und Mangan mit nur Spuren fremder Substanzen (Kohlenstoff, Silicium). Nimmt man resp. 2 und 4 Aeq. Mangan auf 1 Aeq. Eisen, so erfolgen Legirungen mit 66,3 und 79,7 Proc. Mangan. Diese übertreffen den härtesten Stahl an Härte, nehmen völlige Politur an und haben eine zwischen der des Silbers und Stahles liegende Farbe. Sie schmelzen bei Rothglühhitze, eignen sich also vollständig zur Gießerei und oxydiren sich kaum an der Luft und nur oberflächlich durch Wasser, während reines Mangan sich schnell oxydirt und Wasser bei jeder Temperatur zersetzt. $^1/_2$ Kilogrm. der Legirung mit 80 Proc. Mangan kommt auf 1 Franc.

Mangan und Kupfer. Prieger stellt Kupfermangan in ähnlicher Weise, wie Eisenmangan durch Substituirung des Eisens durch Kupfer oder auch durch Kupferlegirungen dar, wobei bronzeartige Verbindungen erfolgen, welche aber härter und dehnbarer als Bronze sind. Legirungen von Kupfer, Mangan und Zink zeigen Farbe und Glanz des Silbers und versprechen eine ausgedehntere Anwendung in der Technik.

Mangan und Aluminium. Michel erhielt beim Zusammenschmelzen von 10 Th. wasserfreiem Manganchlorür, 30 Th. Chlorkaliumnatrium und 15 Th. Aluminium einen Regulus, welcher bei Einwirkung verdünnter Salzsäure ein aus feinen quadratischen Prismen bestehendes dunkelgraues Krystallpulver von der Zusammensetzung Al_3Mn zurückließ. Dieses wurde von kalter concentrirter Salpetersäure nicht, wohl aber von heißer, wie auch von concentrirter Salzsäure leicht gelöst und gab an selbst verdünnte Natronlauge des Aluminium ab.

Mangan und Quecksilber. Durch Behandlung von Manganchlorürlösung mit Natriumamalgam entsteht Manganamalgam, aus welchem metallisches Mangan dargestellt werden kann.

Sauerstoffverbindungen des Mangans. Von sämmtlichen Verbindungen des Mangans sind die mit Sauerstoff am interessantesten. Es bildet damit eine sehr starke Basis, das Oxydul, zwei Basen, deren Verbindungen aber nur wenig bekannt sind und die sich leicht bei der Behandlung mit Säuren zersetzen, das Oxydoxydul und das Oxyd, eine Verbindung von weder sauren noch basischen Eigenschaften, das Superoxyd, und endlich zwei Säuren, die Mangansäure und die Uebermangansäure. Diese Verbindungen entsprechen folgenden Formeln:

Manganoxydul ...	MnO	$= Mn + O = MnO$
Manganoxyduloxyd	$MnOMn_2O_3$	$= Mn_3 + O_4 = 3MnO + O$
Manganoxyd	Mn_2O_3	$= Mn_2 + O_3 = 2MnO + O$
Mangansuperoxyd.	MnO_2	$= Mn + O_2 = MnO + O$
Mangansäure	MnO_3	$= Mn + O_3 = MnO + 2O$
Uebermangansäure	Mn_2O_7	$= Mn_2 + O_7 = 2MnO + 5O$

Die letzten Formeln erklären die Zersetzungen dieser Verbindungen. Bringt man sie nämlich mit einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, zusammen und erwärmt, so bildet sich eine dem Oxydul entsprechende Menge Chlorür, während der freiwerdende Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Säure verbindet und eine dem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Menge Chlor frei wird, denn:

$$
\begin{aligned}
Mn\,O + HCl &= MnCl + HO \quad Cl \\
Mn_3\,O_4 + 4\,HCl &= 3\,MnCl + 4\,HO + Cl \\
Mn_2\,O_3 + 3\,HCl &= 2\,MnCl + 3\,HO + Cl \\
Mn\,O_2 + 2\,HCl &= MnCl + 2\,HO + Cl \\
Mn\,O_3 + 3\,HCl &= MnCl + 3\,HO + 2\,Cl \\
Mn_2\,O_7 + 7\,HCl &= 2\,MnCl + 7\,HO + 5\,Cl
\end{aligned}
$$

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans lassen sich daher auf nassem Wege auf das Oxydul zurückführen. Beim Erhitzen verhalten sie sich anders. Sie geben beim Glühen für sich so viel Sauerstoff ab, bis das Oxydoxydul, Mn_3O_4, zurückbleibt.

Manganoxydul, MnO mit 77,78 Mn und 22,22 O. Darstellung. Durch Glühen von oxalsaurem Manganoxydul in einer Retorte als hellgrünes Pulver; durch heftiges Glühen von Mangansuperoxyd in Krystallen, von Manganoxyd oder kohlensaurem Manganoxydul im Wasserstoffstrom, im ersteren Falle in Pseudomorphosen von graugrüner Farbe; durch Schmelzen eines Gemenges von gleichen Theilen wasserfreiem Manganchlorür und kohlensaurem Natron mit etwas Salmiak und Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser. Nach Geuther bleibt beim Glühen von Braunstein in Stücken in einem Flintenlauf in starker Hellrothgluth nicht braunes Manganoxyduloxyd, sondern grünes Manganoxydul zurück.

Eigenschaften. Graugrünes Pulver, an der Luft sich oxydirend oder nicht, je nachdem dasselbe bei niedrigerer oder höherer Temperatur dargestellt. Reducirt sich auch in den höchsten Temperaturen durch Wasserstoff nicht zu Metall. Krystallisirt in smaragdgrünen diamantglänzenden Reguläroktaedern beim Erhitzen in Kirschrothglühhitze unter Zuleitung von etwas Wasserstoffgas mit ganz wenig Chlorwasserstoffgas. Die Krystalle lösen sich in starken Säuren ohne Gasentwicklung und ohne Färbung, verändern sich an gewöhnlicher Luft nicht, gehen aber beim Glühen unter Beibehaltung der Form und des Glanzes in Oxyduloxyd über. Feuchtes Oxydul geht an der Luft schnell in Oxyduloxyd über, wenn langsam getrocknet, verglimmt es mit einer glühenden Kohle berührt zu Oxyduloxyd; in Wasserdampf geglüht, entsteht unter Wasserdampfentwicklung ebenfalls Oxyduloxyd. Oxydfreies Oxydul löst sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung.

Das Manganoxydul ist eine sehr starke Base und bildet mit allen Säuren theils in Wasser lösliche, theils unlösliche Salze.

Die Manganoxydulsalze sind farblos oder schwach rosenroth gefärbt, auch die Lösungen schwachroth, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Die neutralen Salze auch mit sehr starken Säuren röthen das Lackmuspapier nicht und haben einen salzig bitterlichen, schwach zusammenziehenden Geschmack. Die in Wasser löslichen Salze zersetzen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen leicht. In den Lösungen wird das Manganoxydul weder durch Luft, noch durch Salpetersäure oder Chlor höher oxydirt, wohl aber durch chlorige Säure, Bromsäure und ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Chlorkalium fällt Chlor Superoxydhydrat. Man erkennt das Manganoxydul in den Lösungen durch nachstehende Reagentien:

Schwefelwasserstoff in saurer und neutraler Lösung kein Niederschlag, oder in letzterer (z. B. in essigsaurem Salz) nach einiger Zeit ein geringer Niederschlag.

Schwefelammonium gelblichweißer bis hellfleischrother Niederschlag von MnS, in verdünnten Säuren leicht löslich, an der Luft durch Oxydation sich bräunend. Salmiak begünstigt die Fällung; viel freies Ammoniak enthaltende Lösungen sind durch Salzsäure zu neutralisiren, weil sonst erst nach längerer Zeit eine mehr schmutzig weiße Fällung entsteht. Das Schwefelmangan ist nicht unlöslich in einem großen Ueberschuß des Fällungsmittels, wenn dieses nicht viel Schwefel aufgelöst enthält; mit Aetzkali gekocht, entsteht Schwefelkalium und weißes Manganoxydulhydrat.

Kali, Natron und Ammoniak weißliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat, an der Luft sich bald bräunend und in Oxyduloxydhydrat übergehend; ammoniakalische Salze im Ueberschuß verhindern die vollständige Fällung, namentlich Salmiak, weniger Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. Die ammoniakalischen Lösungen bräunen sich an der Luft und setzen Manganoxyduloxydhydrat ab. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak, nicht aber durch kohlensaures Alkali. Das Manganoxydulhydrat fällt die Oxyde des Nickels, Kobalts und Kupfers aus ihren Lösungen.

Kohlensaure Alkalien weiße, sich an der Luft nicht bräunende Niederschläge, in Lösungen mit viel Ammoniaksalzen theilweise löslich.

Zweifach kohlensaure Alkalien weiße Niederschläge, in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit.

Kohlensaure Baryt- und Kalkerde zersetzen nach Bauck eine neutrale Lösung eines Manganoxydulsalzes (auch eines Eisenoxydulsalzes) schon in der Kälte unter Ausfällung von Oxydul und Oxyd größtentheils, wobei Anwesenheit von Chlorcalcium die Fällung begünstigt, Verdünnung dieselbe erschwert. Aus saurer Lösung dagegen, namentlich wenn man das Entweichen der Kohlensäure möglichst verhindert und das Abfiltriren beschleunigt, werden Mangan- und Eisenoxydul nicht gefällt.

Neutrales chromsaures Kali färbt gelbbraun und giebt nach einiger Zeit einen dunkelbraunen Niederschlag.

Oxalsäure und oxalsaure Alkalien geben erst nach einiger Zeit und in nicht zu verdünnten Lösungen eine Fällung.

Phosphorsaures Natron weißer, sich an der Luft nicht bräunender Niederschlag, bei Gegenwart von Ammoniak sich an der Luft bräunendes phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul. Der in schwefelsaurem Manganoxydul von pyrophosphorsaurem Natron hervorgebrachte Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich; weder Schwefelammonium noch Ammoniak geben in der Lösung eine Fällung, wohl aber Aetzkali.

Cyankalium fleischrother Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit bräunlicher Färbung löslich, als Kaliummangancyanid; wenn nicht Cyankalium in sehr großem Ueberschusse vorhanden, setzt sich ein grünlicher Niederschlag aus der Lösung ab, welche durch Schwefelammonium nicht gefällt wird.

Eisenkaliumcyanür röthlichweißer Niederschlag in neutralen Lösungen.

Eisenkaliumcyanid brauner Niederschlag von Manganeisencyanid.

Unterchlorigsaure Salze schlagen schwarzbraunes Mangansuperoxyd nieder, namentlich in essigsaurer Lösung.

Bleisuperoxyd oder Mennige mit chlorfreier verdünnter Salpetersäure und wenig Manganoxydullösung versetzt, gekocht und absetzengelassen, erzeugt eine purpurrothe Färbung von salpetersaurem Manganoxyd, durch welche Reactionen die kleinsten Mengen Manganoxydul auf nassem Wege zu entdecken (Fresenius' Zeitschr. 3, 331). Um auch in chlorhaltigen Lösungen auf diesem Wege das Manganoxydul nachzuweisen, setzt man zu einer mäßig concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat (1 : 10) so lange von der fraglichen manganoxydulhaltigen Lösung, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst, fügt nun eine Messerspitze voll Bleisuperoxyd hinzu, erhitzt zum Kochen, filtrirt, fügt zum gelbbraunen Filtrat etwas Salzsäure und erwärmt gelinde, wo dann eine violettrothe oder violettbraune Färbung (phosphorsaures Manganoxyd) hervortritt. Bei stärkerem Erhitzen verschwindet die Färbung durch Reduction des Oxyds zu Oxydul.

Unterschwefligsaures Natron fällt auch bei höherer Temperatur nicht, manganhaltige Eisensalze geben manganhaltiges Schwefeleisen.

Phosphorsäure in syrupartigem Zustande mit ganoxydul oder dessen Salzen in einem Platintiegel bei Luftabschluß zusammengeschmolzen, giebt eine farblose, klare, in Wasser völlig lösliche Masse.

Vor dem Löthrohre giebt Borax im Oxydationsfeuer eine violettrothe, Phosphorsalz eine violette Farbe, im Reductionsfeuer verschwinden die Farben. Bei sehr wenig Mangan tritt die Färbung bei Phosphorsalz im Oxydationsfeuer erst auf Zusatz eines Salpeterkrystalles ein. Die Phosphorsalzperlen erscheinen bei gleicher Sättigung blasser als die Boraxperlen, welch letztere bei zu großem Zusatz schwarz und undurchsichtig werden. Beim Zusammenschmelzen einer manganhaltigen Substanz mit 2 bis 3 Th. Soda am Platindraht oder auf einem Platinblech in der Oxydationsflamme entsteht eine in der Hitze grüne, nach dem Erkalten türkisblaue (blaugrüne) Masse von mangansaurem Natron. Dieser empfindlichsten Reaction (1 Th. Manganoxydul färbt noch 1000 Th. Soda deutlich grün) kommt nachstehende fast gleich. Man schmilzt nach Braun am Platindraht eine klare Perle von krystallisirtem Natriumpyrophosphat, fügt die Probesubstanz hinzu, erhitzt 1 bis 2 Minuten im Oxydationsfeuer, läßt erkalten, betupft mit Salpetersäure und gewahrt sofort oder wenn man die Perle weiter in die Oxydationsflamme bringt, eine schön rothviolette Färbung von phosphorsaurem Manganoxyd.

Um die geringste Spur Mangan in Pflanzen oder Pflanzentheilen nachzuweisen, bringt man ein inniges Gemenge von 5 Th. Salpeter und 1 Th. krystallisirtem Natriumpyrophosphat zum Schmelzen, trägt die trocknen Pflanzen nach und nach in kleinen Portionen ein, setzt zu der nach dem Erkalten blaugrünen Schmelze von mangansaurem Alkali tropfenweise Salpetersäure, dampft wieder ab, fügt wieder Salpetersäure so oft hinzu, bis alles gebildete kohlensaure und salpetrigsaure Alkali zersetzt ist, und erhitzt zuletzt bis zum Schmelzen, wo man dann eine schön lilla gefärbte Masse erhält.

Wirft man eine kleine Menge einer manganhaltigen Substanz auf schmelzendes chlorsaures Kali, erhält kurze Zeit im Schmelzen und läßt erkalten, so färbt sich das Salz rosen- oder pfirsichblüthroth.

Die charakteristischsten Reactionen auf Manganoxydul sind das Verhalten zu Soda auf Platinblech und die Entstehung des fleischrothen, zuweilen mißfarbenen Niederschlages mit Schwefelammonium, welcher an der Luft braun wird.

Anwendung. Das Manganoxydul wird als solches behufs technischer Verwendung nicht dargestellt, kommt auch als solches bei analytischen Untersuchungen nur selten vor. Dasselbe spielt jedoch, aus manganhaltigen Verbindungen abgeschieden, eine Rolle bei der Roheisendarstellung (S. 1716).

Manganoxyd, Mn_2O_3 mit 69,62 Mangan und 30,38 Sauerstoff, findet sich in der Natur als Braunit (S. 1709).

Darstellung. Durch gelindes Glühen des salpetersauren Oxydulsalzes, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, oder des Superoxyds.

Eigenschaften. Schwarz und nur in sehr feiner Zertheilung braun, verwandelt sich in Rothglühhitze in

Oxydüloxyd, in Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur in Oxydul. Nach Dittmar's Untersuchungen ist das Oxyd bei einer gewissen Temperatur in einer bestimmten Atmosphäre von Sauerstoff und Stickstoff beständig, während eine geringe Verminderung der Tension des Sauerstoffs die Reduction zu Oxydüloxyd veranlaßt. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht unter Chlorentwicklung eine bräunliche sich rasch entfärbende und in Chlorür übergehende Lösung; in der Kälte damit behandelt verliert sich die dunkelbraune Färbung von Manganchlorid erst allmälig, nachdem sich das Chlorid in Chlorür verwandelt hat. Das Manganchlorid wird, wenn nicht zu viel freie Salzsäure vorhanden, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Oxydhydrat durch Wasser zerlegt. Mit mäßig verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird oxydulfreies Oxyd und Oxydhydrat nicht aufgelöst, wohl aber mit tief rother Farbe, wenn Oxydul vorhanden. Aus dieser Lösung wird durch Verdünnung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Manganoxydhydrat niedergeschlagen, schneller und schon bei minderer Verdünnung beim Kochen; die überstehende farblose Lösung enthält Oxydul. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt Oxydhydrat grünes schwefelsaures Manganoxyd im Gemenge mit der überschüssigen Schwefelsäure, ohne sich darin zu lösen. Nur wenn man über den Siedpunkt der Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, entwickelt sich unter Oxydulbildung Sauerstoff. Durch Zusatz von wenig Wasser zerfällt das schwefelsaure Manganoxyd in ein basisches Salz, bei mehr scheidet sich Manganoxydhydrat ab. Während die braunen Oxydsalze durch Wärme, Contact mit porösen Körpern oder organischen Stoffen im Allgemeinen leicht zersetzt werden, so kann die salpetersaure Lösung selbst bei Gegenwart organischer Körper bis zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu zerlegen. Das Manganoxyd kann zur Uebertragung des Sauerstoffs aus der Luft an oxydirbare Stoffe dienen (Polyt. Centralbl. 1859, 1643; 1861, 1157).

Die braune Lösung von Manganchlorid und die purpurrothe von schwefelsaurem Manganoxyd (-Oxydul) geben folgende Reactionen:

Schwefelwasserstoff milchicht weiße Trübung von ausgeschiedenem Schwefel unter Reduction des Oxyds zu Oxydul.

Schwefelammonium wie Oxydul.

Kali, Natron und Ammoniak, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien dunkelbraune voluminöse Niederschläge von Oxydhydrat, wobei anwesende Ammoniaksalze nicht influiren.

Das Manganoxydhydrat findet sich in der Natur als Manganit (S. 1710) und unterscheidet sich vom Superoxyd mit schwarzem Strich durch seinen braunen Strich auf einer Bisquitplatte und durch den Wassergehalt.

Kohlensaure Baryterde fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur Oxydhydrat, während anwesendes Oxydul in Lösung bleibt (S. 1733).

Oxalsäure entfärbt die Oxydlösung zu Oxydullösung nach längerer Zeit.

Cyankalium giebt in mit Kalihydrat gesättigter Lösung von Manganchlorid eine hellbraune Färbung ohne Fällung; Schwefelammonium schlägt daraus kein Schwefelmangan nieder.

Eisenkaliumcyanür graugrünlicher Niederschlag.

Eisenkaliumcyanid brauner Niederschlag.

Phosphorsäure in syrupartigem Zustande mit Manganoxyd so lange geschmolzen, bis sich die Säure zu verflüchtigen beginnt, giebt eine tiefblaue Masse, nach dem Erkalten schön purpurfarben und in Wasser mit derselben Farbe löslich (phosphorsaures Manganoxyd).

Löthrohrverhalten wie Manganoxydul.

Das natürliche Manganoxyd und Oxydhydrat findet technische Verwendung (S. 1716).

Manganoxyduloxyd (rothes Oxyd), Mn_3O_4 mit 72,15 Mangan und 27,85 Sauerstoff. Kommt in der Natur als Hausmannit (S. 1710) vor.

Darstellung. Durch sehr starkes Glühen von Manganoxyd, Mangansuperoxyd und kohlensaurem Manganoxydul, letzteres bei Zutritt von Luft unter stetem Umrühren.

Eigenschaften. Rothbraun, an der Luft unveränderlich, im Wasserstoffgas bei Rothglühhitze zu Oxydul reducirbar. Leitet man schweflige Säure und Luft über feuchtes Oxyduloxyd bei angehender Glühhitze, so entsteht schwefelsaures Manganoxydul, ohne daß Dämpfe von Schwefelsäure frei werden. Verdünnte Säuren wirken in gewöhnlicher Temperatur wenig darauf ein. Concentrirte Salzsäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur langsam eine braune Lösung von Manganchlorid, welche sich wie diejenige des Manganoxyds (S. 1736) verhält. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt bei Zusatz von wenig Wasser beim Erhitzen eine purpurfarbene Lösung und concentrirte Salpetersäure in Kochhitze salpetersaures Manganoxydul unter Abscheidung von Superoxydhydrat, desgleichen verdünnte kochende Schwefelsäure.

Beim Erhitzen mit Salmiaklösung wird das Oxydul unter Zurücklassung des Oxyds ausgezogen.

Anwendung. Kommt als Braunsteinerz zur Verwendung (S. 1716) und dient in der analytischen Chemie zur Bestimmung des Mangans, indem man aus den Lösungen abgeschiedenes kohlensaures Manganoxydul bei Luftzutritt glüht oder höhere Oxydationsstufen stark erhitzt.

Mangansuperoxyd, MnO_2 mit 63,22 Mn und 36,78 O.

Darstellung. Dasselbe findet sich in der Natur als Pyrolusit (S. 1709) und Polianit (S. 1709) und wird zuweilen aus der bei der Chlorbereitung erfolgenden Manganchlorür enthaltenden Flüssigkeit dargestellt (siehe Manganchlorür). Entsteht auch beim Kochen von Manganoxyd mit verdünnter Salpetersäure.

Eigenschaften. Schwarz, reducirt sich in Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Oxydul, geht beim gelinden Glühen unter Sauerstoffverlust (9 Proc.) erst in Oxyd, dann bei stärkerer Hitze und 12 Proc. Sauerstoffverlust in Oxyduloxyd über. Nach Dittmar entsteht beim Glühen des Superoxyds in der Flamme einer Bunsen'schen Lampe in einem Strome von trocknem Sauerstoff von Luft oder Stickstoff immer Oxyd, bei stärkerer Roth-

glühhitze in Luft oder Stickstoff, sowie im leeren Raume immer Oxydoxydul, dagegen in reinem Sauerstoff je nach dessen Tension das eine oder andere der beiden Oxyde.

Elliot und Storer (Liebig's Jahresber. 1861, S. 261) betrachten das Superoxyd aus Gründen der Analogie mit dem chromsauren Chromoxyd als mangansaures Manganoxyd und Gorgeu (Liebig's Jahresber. 1862, S. 155) als manganige Säure, weil dasselbe im Stande ist, unter gewissen Verhältnissen die Rolle einer Säure zu spielen.

Salzsäure greift feingepulverten Braunstein schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorentwicklung und Bildung einer tief grünlichbraunen Lösung von Manganchlorid an, welche beim Erhitzen unter Entweichen von Chlor und Chlorürbildung farblos wird. Durch Erhitzen auf 25 bis 30° beschleunigt man das Lösen; bei 50 oder 60° C. soll das Auflösen nach Rivot wieder langsamer und unter Entwicklung von Sauerstoff vor sich gehen.

Wie bereits bemerkt (S. 1719), macht Mangansuperoxyd leichter Chlorgas aus Salzsäure frei, als die übrigen Manganerze, weil dasselbe wegen seiner größeren Porosität die Zerlegung des anfangs gebildeten Manganchlorids (S. 1736) begünstigt.

Verdünnte Schwefel- und Salpetersäure lösen selbst in der Kochhitze nur wenig Superoxyd auf; concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Braunstein beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung (18 Proc.), welche aber aufhört, sobald sich schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganoxydul gebildet hat. Das Verhältniß des einen oder anderen dieser Salze richtet sich nach dem Ueberschuß der angewendeten Schwefelsäure, nach dem Grade der Feinheit des Braunsteins und nach der Temperatur.

Organische Substanzen, z. B. Zucker, befördern die Löslichkeit in Salz- und Schwefelsäure, geben aber, im Ueberschuß vorhanden, braune Lösungen. Salpetersäure löst nur wenig Mangan auf, selbst wenn man längere Zeit bei 100° C. erhitzt.

Lösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali lösen das Superoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlensäureentwicklung auf, neutrales kleesaures Kali erst bei Zusatz von Schwefelsäure. Syrupartige Phosphorsäure wirkt wie auf Manganoxyd. Kochende Salmiaklösung zieht nur wenig Oxydul, welches sich aus dem Superoxyd reducirt hat, aus. Concentrirte Essigsäure hat keine Einwirkung. Mit Aetzkali bei Luftabschluß geschmolzen, entsteht Mangansäure und Oxyd.

Mangansuperoxydhydrat, $MnO_2 . HO$ mit 82,86 Mangansuperoxyd und 17,14 Wasser, entsteht als braunes Pulver, wenn man essigsaures Manganoxydul mit kohlensaurem Natron fällt und Chlorgas in die Masse leitet, oder durch Zersetzung von mangansaurem Kali mit heißem Wasser, wobei das Salz zerfällt und die Mangansäure einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt. Das feuchte Hydrat mit einer alkalischen Lösung oder einer ammoniakalischen Lösung, welche Kalk, Baryt u. s. w. enthält, zusammengebracht, bindet eine beträchtliche Menge dieser Basen. Beim Glühen entwickelt das Hydrat Wasser und Sauerstoff.

Das Mangansuperoxyd in Gestalt von Pyrolusit ist das am häufigsten angewendete Manganerz (S. 1716). Wegen seiner Eigenschaft, die Elektricität sehr gut zu leiten und mit Metallen in Berührung elektronegativ zu werden, werden wohl mit Braunstein bestrichene Papierscheiben statt des Goldpapiers für trockne galvanische Säulen angewendet.

Mangansäure, MnO_3 mit 53,40 Mn und 46,60 O.

Darstellung. Die Mangansäure kennt man nur in ihren Salzen, weil sie sich, wenn man sie zu isoliren versucht, in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd zerlegt ($3 MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$). Sie ist hauptsächlich nur in ihren Salzen mit Kali, Natron, Baryt und Strontian bekannt.

Mangansaures Kali erhält man als eine intensivgrüne bis schwarze Masse, wenn man 10 Grm. festes Aetzkali in einem hessischen Tiegel schmilzt, 7 Grm. chlorsaures Kali hinzufügt und zuletzt 8 Grm. sehr feingepulverten Braunstein zusetzt (Böttger wendet diese Ingredienzien in dem Verhältniß von 2 : 1 : 2, Wöhler von 5 : $3\frac{1}{2}$: 4 an) und die Masse unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange in dunkler Rothglühhitze erhält, bis eine mit dem Spatel herausgenommene Probe sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe (mangansaures Kali) löst. Hierauf schüttet man die bröckliche Masse auf eine kalte Eisen- oder Steinplatte. Oder man glüht ein Gemenge von 1 Th. Braunsteinpulver und 2 Th. Kalisalpeter anhaltend. Nimmt man in ersterem Falle statt Aetzkali Aetznatron, im letzteren Natronsalpeter, so entsteht mangansaures Natron. Glüht man Braunstein mit Natronsalpeter ohne Luftzutritt, so entsteht kein mangansaures Natron, weil sich ersterer schon zersetzt, ehe der zur Bildung des letzteren erforderliche Temperaturgrad erreicht ist.

Gentele erhielt krystallisirtes mangansaures Natron, $NaO . MnO_3 + 10 HO$, in fast farblosen glaubersalzähnlichen Krystallen, als er gleiche Theile gepulverten Braunstein und salpetersaures Natron in der Muffel eines Steingutofens einer 16 Stunden langen, bis zum hellen Rothglühen gesteigerten Hitze aussetzte, die gepulverte schwarze Schmelze mit Wasser auskochte und das grüne Filtrat in die Kälte stellte.

Eigenschaften. Die mangansauren fixen Alkalien, in festem Zustande schwarz und auf Kohle verpuffend, lösen sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, welche Lösung aber durch Zersetzung der Mangansäure an der Luft schnell durch Blau, Violett und Purpur in Roth (übermangansaures Kali) übergeht (daher der Name mineralisches Chamäleon [Chamaeleon minerale] für das mangansaure Kali), und sich gleichzeitig Mangansuperoxyd abscheidet. Diese Zersetzung bewirkt weniger der Kohlensäuregehalt der Luft, als das als Säure wirkende und Kali entziehende Wasser, dessen Wirkung durch Kochhitze beschleunigt wird. Dampft man die rothe Lösung von übermangansaurem Kali im Wasserbade zur Trockne, so entsteht wieder mangansaures Kali. Schwache Säuren färben die grüne Lösung von letzterem sogleich roth und dieselbe trübt sich von sich ausscheidendem Mangansuperoxyd; Salzsäure entwickelt dabei Chlorgeruch.

In Lösungen von Kalihydrat und Kalisalzen (z. B. salpetersauren und schwefelsauren) erhält sich das mangansaure Kali länger unzersetzt, als in irgend einer anderen Flüssigkeit und scheidet sich aus concentrirter Aetzkalilösung krystallinisch ab. Grüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhält man, wenn man die grüne Lösung unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdampft. Ammoniak entfärbt das Mangan nach einiger Zeit, Ammoniaksalze sogleich. Schwefelammonium fällt Schwefelmangan, Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel und Entfärbung der grünen Lösung ebenfalls. Organische Substanzen verwandeln die grüne Lösung langsam (z. B. Zucker) oder sofort (z. B. Alkohol) in Roth, welches letztere durch weitere Reduction der Uebermangansäure entweder sogleich oder nach einiger Zeit auf eine niedrigere Oxydationsstufe, namentlich beim Erwärmen, übergeführt wird; durch Essigsäure wird die rothe Lösung nicht verändert. Beim Filtriren durch Papier erfolgt ein farbloses Filtrat und Superoxyd bleibt zurück.

Schweflige Säure entfärbt die grüne Lösung sogleich vollständig. Zu syrupartiger Phosphorsäure und zu Löthrohrreagentien verhält sich die Mangansäure wie Manganoxyd.

Die mangansauren Salze sind mit den schwefelsauren und chromsauren isomorph.

Anwendung. Zur Darstellung von übermangansaurem Kali, als Entfärbungsmittel für verunreinigte organische Verbindungen (Dingler's Journ. 142, 316).

Uebermangansäure, Mn_2O_7 mit 49,55 Mn und 50,45 O.

Darstellung. Nach Terreil (Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, S. 437) und Aschoff (Pogg. Ann. 111, 217) löst man in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Gemisch von 11 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser übermangansaures Kali in kleinen Mengen nach und nach auf und unterwirft die grüne Lösung vorsichtig bei 60 bis 70° der Destillation. Setzt man zu viel Kalisalz auf einmal zu, so zerlegt sich die als purpurrother Dampf frei werdende Säure unter Feuererscheinung in braunes flockiges Oxyd und Sauerstoff.

Auch durch Behandlung von mangansaurem Baryt mit wenig Wasser und einer äquivalenten Menge Schwefelsäure wird sich leicht zersetzende Uebermangansäure erhalten, welche sich nach Hünefeld beständiger zeigt, wenn man den mangansauren Baryt mit heißem Wasser wäscht, wobei sich derselbe in Mangansuperoxyd und übermangansauren Baryt zerlegt, und eine genau zur Neutralisation des Baryts erforderliche Menge Phosphorsäure zusetzt. Die freigemachte Uebermangansäure läßt sich durch Wasser ausziehen, die Lösung zur Trockne verdampfen und die Säure durch nochmaliges Auflösen und Eindampfen als rothbraune strahlig krystallinische Masse erhalten (vielleicht ein saures Barytsalz wegen des ganz abweichenden Verhaltens). — Tessié du Motay und Maréchal stellen Uebermangansäure zum Bleichen durch Zerlegung der übermangansauren Alkalien mittelst Kieselflußsäure dar. (Dingler's Journ. 184, 525; 177, 171).

Eigenschaften. Grünlich schwarze, halbmetallisch glänzende, ölartige Flüssigkeit (nach Terreil's Verfahren), welche rasch Feuchtigkeit anzieht, sich in Wasser mit schön purpurrother Farbe von stark tingirender Kraft löst, beim raschen Erhitzen über 30 bis 40° unter Sauerstoffabgabe und Feuererscheinung explodirt, bei langsamem Erhitzen sich in violetten Dämpfen von eigenthümlichem metallischen Glanze verflüchtigt. Wirkt sehr stark oxydirend und giebt unter Detonation und Feuererscheinung Sauerstoff an leicht oxydirbare Körper ab (Fett, Alkohol, Aetherdampf, Schwefelwasserstoff, schwefligsaures Kali). Papier wird davon entzündet und die Lösung durch schweflige Säure augenblicklich entfärbt. Alle Metalle, selbst Silber, und alle niedrigen Oxydationsstufen der Metalle und Metalloide werden davon oxydirt, Phosphor, Schwefel und Kohle verwandeln sich in die entsprechenden Säuren. In Folge dieser oxydirenden Eigenschaft wirkt sie stark bleichend und als das kräftigste Desinfectionsmittel.

Die übermangansauren Salze, in festem Zustande dunkelbraun bis schwarz, zuweilen von metallischem Glanz, verpuffen auf Kohle und die alkalischen zerlegen sich beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung in mangansaure Salze und Mangansuperoxydalkali. Wenn in Wasser löslich, wie die alkalischen Salze, so besitzen sie eine intensiv purpurrothe Farbe von sehr stark tingirender Kraft. Das wichtigste Salz, das übermangansaure Kali, verhält sich zu Reagentien wie folgt:

Kali verwandelt die rothe Färbung um so rascher, unter verschiedenen Farbenveränderungen, in Grün (mangansaures Kali), je verdünnter die Lösungen, beim Erhitzen unter lebhafter Sauerstoffentwicklung bei concentrirten Lösungen, ohne Abscheidung von Mangansuperoxyd, wenn keine organischen Substanzen anwesend.

Kohlensaures Kali und Natron, sowie Ammoniaksalze verändern die rothe Farbe nicht, wohl aber bildet Ammoniak nach einiger Zeit eine braune Fällung und entfärbt die Flüssigkeit.

Schwefel- und Salpetersäure verwandelt trocknes übermangansaures Kali in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoffgas, beim Erhitzen in niedrigere Oxydationsstufen des Mangans.

Beim Zusammenreiben mit Schwefel entstehen kleinere, mit Phosphor stärkere Detonationen (schon bei 70°), beim Erhitzen mit Schwefel auf 177° explodirt es mit Flamme; Kohle, Antimon und Arsen verbrennen damit; beim Erhitzen mit Jod und in einem Strom von Wasserstoff rasch auf 160° erhitzt, bildet sich unter Feuererscheinung ein Gemenge von Aetzkali und Manganoxydul.

Nach Böttger (Erdmann's Journ. 40, 161) entwickelt ein Gemenge von 2 Th. trocknem übermangansauren Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure wochenlang Sauerstoff als Ozon und wirkt als mächtigeres Oxydationsmittel, als ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure. Manche ätherische Oele, wenn man 10 bis 12 Tropfen davon in einem

Porzellanschälchen mit so viel von obigem Gemisch berührt, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten Platinstäbchens hängen bleibt, explodiren heftig (Terpentinöl, Citronenöl, Rautenöl ꝛc.), andere sowie auch Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Schwefelkohlenstoff ꝛc. entzünden sich damit rasch ohne Explosion. Trockenes Fließpapier glimmt in Berührung damit unter Ausstoßung rother Dämpfe und Baumwolle (nicht Schießbaumwolle oder Schießpulver) entzündet sich; Schwefel wird davon in Schwefelsäure verwandelt. Verdünnte Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- und andere nicht reducirende Säuren verändern die rothe Farbe der Lösung selbst nach längerer Zeit nicht, bei längerem Kochen damit bildet sich aber in Folge theilweiser Reduction der Uebermangansäure ein brauner Niederschlag.

Salzsäure giebt unter Freiwerden von Chlor erst braunes Manganchlorid, welches allmälig in farbloses Chlorür übergeht (S. 1736).

Reducirende Säuren entfärben das Salz entweder plötzlich (schweflige und salpetrige Säure, und ihre neutralen Salze, wenn die Lösung des übermangansauren Kalis freie Säure enthält) oder allmälig, indem das Purpurroth zuvor in Weinroth und Braun übergeht (phosphorige Säure, Citronen-, Weinstein-, Oxal-, Aepfel-, Ameisensäure). Am langsamsten entfärben Benzoesäure, dann folgt Bernsteinsäure und gar nicht Essigsäure. Kaliumeisencyanür entfärbt die angesäuerte Lösung sogleich, Kaliumeisencyanid gar nicht.

Schwefelwasserstoff entfärbt unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelmangan.

Nicht gesäuerte organische Körper (Papier, Zucker, Alkohol, Staub ꝛc.) wirken mehr oder weniger rasch reducirend und entfärbend, sowie auch niedrigere Oxydationsstufen von Metallen, welche sich höher zu oxydiren vermögen, und zwar entfärben dieselben nach vorherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Manganlösung bald plötzlich (Eisenoxydul, Zinnchlorür, Kupferchlorür in salzsaurer Lösung, Uranoxydul, Antimonchlorür), bald langsamer. Verhalten zur syrupartigen Phosphorsäure und vor dem Löthrohr, wie Mangansäure.

Uebermangansaures Kali fällt nach Guyard (Fresenius' Zeitschr. 3, 474) eine stark verdünnte, auf 80° C. erhitzte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul als Hyperoxydhydrat vollständig und kann die Reaction unter gewissen Umständen zu einer volumetrischen Bestimmung benutzt werden.

Anwendung. Die Säure wird im freien Zustande nicht angewendet, kommt aber im übermangansauren Kali zur Wirkung. Ihre Lösung oder die mit etwas Schwefelsäure roth gemachte Lösung des rohen Chamäleons ist das kräftigste, faule Gerüche zerstörende Desinfectionsmittel.

Schwefelmangan, MnS mit 63,22 Mn und 36,18 S, findet sich in der Natur als Manganblende und künstlich gebildet in Ofenbrüchen der Eisenhohöfen (II. 252). Eine höhere Schwefelungsstufe kommt als das Mineral Hauerit MnS_2 in braunschwarzen Oktaedern vor.

Darstellung. Durch Glühen von Krystallen des Manganits in Schwefelkohlenstoffdampf in grünlichschwarzen, halb metallisch glänzenden Pseudomorphosen. — Durch Glühen von 4 Th. Braunstein mit 3 Th. Schwefel unter Entwicklung von schwefliger Säure als grünes Pulver, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. — Durch Fällung von essigsaurem Manganoxydul mittelst Schwefelwasserstoffs oder eines neutralen Manganoxydulsalzes durch Schwefelalkali, z. B. Schwefelammonium, im hydratischen Zustande, MnS.HO. — Beim Glühen von schwefelsaurem Manganoxydul in Wasserstoff entsteht nur Oxysulfuret, mit Kohle Schwefelmangan.

Eigenschaften. Das auf trocknem Wege in Pseudomorphosen oder als grünes Pulver erhaltene Schwefelmangan oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen sehr leicht das auf nassem Wege erhaltene fleischfarbene, indem es sich unter Schwefelabscheidung an der Luft oberflächlich bräunt. Beim Glühen im Wasserstoffstrom wird das gefällte Schwefelmangan in niederer Hitze hellgrün, in stärkerer dunkelgrün. Verdünnte Säuren lösen das Schwefelmangan leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; schweflige Säure bildet unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Salz.

Das als Nebenbestandtheil mancher Erze und Hüttenproducte vorkommende Schwefelmangan verwandelt sich in mäßiger Rothglühhitze bei Luftzutritt größtentheils in schwefelsaures Manganoxydul und etwas Manganoxydoxydul. Während ersteres bei Rothglühhitze unzersetzt bleibt, so zerlegt es sich bei heftigem Glühen in Manganoxydoxydul, wasserfreie Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff.

In Chlorgas verwandelt sich Schwefelmangan in Manganchlorür, welches bei starker Rothglühhitze schmilzt, sich aber nicht verflüchtigt. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit geht das Chlormangan in Manganoxydoxyd und salzsaures Gas über. Auf nassem Wege dargestelltes Schwefelmangan mit neutralen Metalllösungen, z. B. von Kupfer, Silber, Blei, Cadmium, Eisen ꝛc. zusammengebracht, giebt seinen Schwefelgehalt an die Metalle ab und löst sich in den betreffenden Säuren zu Oxydulsalzen auf.

Anwendung. Das Schwefelmangan, durch Glühen verschiedener Manganverbindungen mit Schwefel in Wasserstoffgas erhalten, dient zur Bestimmung des Mangans. Das auf nassem Wege erhaltene Schwefelmangan muß wegen seiner Oxydirbarkeit zuvor mit Schwefel in Wasserstoff geglüht werden.

Chlormangan. Das Mangan verbindet sich mit Chlor in mehreren Verhältnissen, von denen das Chlorür MnCl die wichtigste ist. Das Chlorid Mn_2Cl_3 entsteht beim Behandeln einer höheren Oxydationsstufe des Mangans mit kalter Salzsäure als braune Flüssigkeit, welche aber beim Erwärmen, durch Sonnenlicht, desoxydirende Körper, Metalle ꝛc., unter Entweichen von Chlor in Chlorür übergeht. Beim Vermischen mit viel Wasser scheidet sich Oxydhydrat aus wegen größerer Verwandtschaft des Wassers als der Salzsäure zu dem

Oxyd. Schweflige Säure, auch Schwefelwasserstoff geben damit Schwefelsäure, Weinsäure Kohlensäure.

Manganchlorür, MnCl mit 43,65 Mangan und 56,35 Chlor.

Darstellung. Dasselbe entsteht in wasserfreiem Zustande durch Ueberleiten von trocknem Chlor über schwach glühendes kohlensaures Manganoxydul als röthliche Masse, in wasserhaltigem krystallisirten Zustande, MnCl + 4HO mit 36,33 Proc. Wasser, durch Auflösen des wasserfreien Chlorürs in Wasser und Abdampfen oder durch Auflösen irgend eines Manganoxyds in Salzsäure, Kochen bei einem Ueberschuß des Oxyds, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, zur Trockne Dampfen und längeres Erhitzen des Rückstandes in einer Porzellanschale. — Durch schwaches Rothglühen von 1 Th. Salmiak und 2 Th. durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure von kohlensauren Erden, Kupfer, Kobalt 2c. befreitem Braunstein und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser. — Findet sich im Rückstande von der Chlorbereitung (I. 1367) im Gemisch mit Eisenchlorid und wird daraus rein dargestellt, indem man den Rückstand zur Entfernung der freien Säure eindampft, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Manganoxydul kocht, wobei unter Ausscheidung des Eisens Manganchlorür entsteht. Mittelst Blutlaugensalzes überzeugt man sich, ob das Chlorür frei von Eisen ist. Geringe Kobaltmengen scheidet man nach Zusatz von essigsaurem Ammoniak zur etwas sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft nach dem Filtriren zur Krystallisation. — Nach einer anderen Methode erhitzt man die Rückstände von der Chlorbereitung so lange mit Braunstein, bis der größte Theil der Säure gesättigt und verjagt, setzt kohlensaures Natron in solcher Menge zu, daß neben allem Eisen und Kupfer etwas Mangan gefällt wird, filtrirt, fällt das Manganoxydul durch kohlensaures Natron mit der Vorsicht aus, daß etwas Mangan in Lösung bleibt, und löst das kohlensaure Manganoxydul in Salzsäure.

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz von röthlicher Farbe und blättrig krystallinischem Gefüge schmilzt in der Glühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit und ist bei einer den Schmelzpunkt des Glases nicht übersteigenden Hitze nicht flüchtig.

In Glühhitze wird das Chlormangan durch Wasserstoff nicht zersetzt, von feuchter Luft aber unter Entwicklung von Salzsäure in Oxyduloxyd und von Phosphorwasserstoff in Phosphormangan verwandelt. Ist zerfließlich und beim Uebergießen mit Wasser unter Erhitzen löslich, und zwar nach Brandes löslich in

1,160 Th.	Wasser	von	10°	
1,167 „	„	„	31,25	
0,818 „	„	„	62,5	
0,818 „	„	„	87,5	
0,808 „	„	„	106,25	

oder

100 Th. Wasser bei	lösen
10°	62,16 Th.
31,25	85,72 „
62,5	122,22 „
87,5	122,22 „
106,25	123,81 „

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei

10°	38,33 Proc. MnCl.
31,25	46,15 „ „
62,5	55,00 „ „
87,5	55,00 „ „
106,25	55,32 „ „

1 Th. Chlormangan ist löslich in 2 Th. absolutem Alkohol bei 11,25° und 37,5° und in 17 Thl. bei 76,25°; krystallisirt aus kochendem und erkaltendem Alkohol.

Das wasserhaltige Salz, MnCl + 4HO mit 27,8 Mn, 35,8 Cl und 36,4 HO, in zwei- und eingliedrigen länglich vierseitigen Tafeln von rosenrother Farbe, ist von brennendem, hinterher salzigem Geschmack, zerfließlich und hält bei 100° C. noch 1 Aeq. Wasser zurück. Beim Erhitzen wird das Salz bei 37,5° weich, schmilzt bei 50° zu einer dicken Flüssigkeit, wird bei 87,5° dünnflüssig und siedet bei 106,25°. Löslich in

0,66 Th.	Wasser	von	10°	
0,37 „	„	„	31,25	
0,16 „	„	„	62,5	
0,16 „	„	„	82,5	
0,15 „	„	„	106,25	

100 Th. Wasser bei	lösen Th. MnCl + 4HO
8°	151
31,25	265
62,5	641
87,5	641
106,25	656

Die gesättigte Lösung enthält:

bei 8°	60,2	Proc. MnCl + 4HO
„ 31,25	72,6	„
„ 62,5	86,5	„
„ 87,5	86,5	„
„ 106,25	86,9	„

Löslich in

1,75 Th.	Alkohol (75 Proc.)	bei	10°
0,75 „	„	„	25
0,69 „	„	„	43,75
0,97 „	„	„	87,5

Beim Erhitzen mit Natronsalpeter bei nicht über 280° erhielt Saint-Gilles (Erdmann's Journ. 88, 123) ein Oxychlorür von der Zusammensetzung 3 (Mn_2O_3) . MnCl.

Mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht, entsteht eine Verbindung von Chlor- und Schwefelmangan, aus welcher das Chlor selbst durch wiederholte Behandlung mit Schwefel nicht völlig ausgetrieben werden kann; in starker Hitze verflüchtigt sich Manganchlorür. Chlor in Manganchlorürlösung geleitet verändert dieselbe nicht, bei gleichzeitigem Zusatz von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus. Unterchlorigsaures Alkali bewirkt dasselbe.

Anwendung. Man verwendet das Manganchlorür unter Anderm

a) in der **Färberei** (II. 768);

b) zur **Darstellung von Chlorcalcium** durch Glühen des Chlorbereitungsrückstandes mit Kreide;

c) zur **Desinfection der Aborte** und zur **Fixirung** des Ammoniaks im gährenden Dünger;

d) zur **Regeneration von Mangansuperoxyd**. Man gewinnt bei der Chlorkalkfabrikation weit mehr Manganchlorür, als zu verwerthen ist, und hat man deshalb in neuerer Zeit wiederholt Anstrengungen gemacht, aus dem Chlorür Superoxyd wieder darzustellen. Die vorgeschlagenen Methoden, welche jedoch wegen besonderer Schwierigkeiten noch nicht allgemeinen Eingang in die Praxis gefunden haben, beruhen zum Theil darauf, daß man aus der Lösung kohlensaures Manganoxydul fällt, welches bei höherer Temperatur unter Abgabe seiner Kohlensäure sich in ein sauerstoffreicheres Oxyd verwandelt.

Außer den bereits Bd. I. S. 1367 beschriebenen Methoden von **Dunlop** (Dingler's Journ. 140, 104), **Balmain** (Dingler's Journ. 139, 238), **Gatty**, **Schlösing** (Dingler's Journ. 166, 197), **Macqueen** (Polyt. Centralbl. 1862, S. 1659) und **Gilles** (Polyt. Centralbl. 1863, S. 622) mögen hier noch folgende Erwähnung finden:

Tennant (Dingler's Journ. 147, 440) reinigt das Manganchlorür zuerst vollständig von Eisenchlorid; diese Trennung bewirkt man leicht durch Zusatz einer Quantität Kalkhydrat oder kohlensauren Kalk, wodurch zuerst die überschüssige Salzsäure gesättigt und das Eisen als Oxydhydrat gefällt wird. Man erhält so eine Flüssigkeit, welche nur noch Manganchlorür und Chlorcalcium enthält. Diese Flüssigkeit wird in einen horizontalen Cylinder von Gußeisen oder Eisenblech gebracht, welcher mit einer Rührvorrichtung versehen ist; in diesen giebt man zugleich eine Quantität kohlensauren Kalk in Form eines höchst zarten Pulvers und leitet dann Wasserdampf hinein, bis dessen Druck auf vier Atmosphären gestiegen ist. Unter diesem Druck erhält man die Flüssigkeit drei Stunden lang, sie hat sich dann mit dem kohlensauren Kalk zersetzt und unlösliches kohlensaures Manganoxydul und lösliches Chlorcalcium gebildet. Der Niederschlag wird gewaschen und im feuchten teigartigen Zustande in einen großen Muffelofen gebracht, dessen Temperatur 300° nicht übersteigt. Von Zeit zu Zeit rührt man das Pulver um und bringt etwas Wasser in den Ofen, da die Oxydation durch die Gegenwart von Wasserdampf befördert werden soll.

Beim Erhitzen des Oxydulsalzes ist es von größter Wichtigkeit, die Temperatur genau zu reguliren, weil erst bei 300° die höchste Oxydation eintritt; erhitzt man aber stärker, so giebt das gebildete Superoxyd Sauerstoff ab und verwandelt sich in Oxyduloxyd, welches nicht höher zu oxydiren ist. Das Verhalten des kohlensauren Manganoxyduls beim Erwärmen wurde von **Reißig** genau studirt. Das bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Zeitdauern des Erhitzens erhaltene Product entsprach einem Gehalt an Superoxyd, dessen Procente in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Temperatur C.	Dauer der Erhitzung.	Procent MnO_2.
	Stunden.	
220°	2	37,26
240	1	53,59
240	2	57,22
240	3	60,12
250	1	54,68
250	2	61,58
250	3	63,15
260	1	56,04
260	2	63,32
260	3	65,39
270	1	58,21
270	2	64,87
270	2	66,36
270	3	69,98
280	1	64,35
280	2	67,54
280	3	72,50
290	1	66,83
290	2	67,89
290	3	72,80
300	1	68,76
300	2	71,43
300	3	73,91
300	3	72,96
300	3	73,14

Von **Elliot** wurde ein Patent genommen für die Darstellung von Manganoxyd aus den Rückständen der Chlorbereitung *). Nach ihm befreit man die Manganchlorürlösung zuerst von Eisen. Dies geschieht dadurch, daß man einen Theil dieser Lösung mit Kalk niederschlägt, den Niederschlag von der Flüssigkeit trennt und auswäscht und ihn dann mit dem übrigen Theil der Lösung vermischt. Das in dem Niederschlag enthaltene Manganoxydul schlägt dabei das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxyd nieder, indem es sich statt dessen in derselben auflöst. Den manganoxydulhaltigen Niederschlag läßt man in solcher Menge auf die Manganchlorürlösung wirken, daß das Eisen daraus vollständig niedergeschlagen wird, andererseits aber auch nicht erheblich Manganoxydul ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd getrennt und abgedampft, worauf man das dabei zurückgebliebene Manganchlorür in einem Flammofen erhitzt. Das Erhitzen muß allmälig geschehen, weshalb man das Manganchlorür zunächst an die vom Feuer am weitesten entfernte Stelle des Heerdes bringt und es langsam weiter nach dem Feuerraum hinschiebt. Das Manganchlorür wird, dabei in Salzsäure und Manganoxydul (?) zersetzt. Um diese Zersetzung zu befördern, leitet man Wasserdampf in den Ofen, gleichwie man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt. Das so erhaltene Manganoxydoroxydul behandelt man in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, welche das Manganoxydul daraus auszieht, mit Zurücklassung von Mangansuperoxydhydrat, welches von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird, worauf es wie Braunstein verwendet werden kann. Die Lösung des

*) Rep. Pat. Inv. 1857, 465; Polyt. Centralbl. 1857, 1033; Dingler's Journ. 145, 238.

Manganoxyduls in Salzsäure behandelt man in gleicher Weise.

Ein neuerdings von Hoffmann (Dingler's Journ. 181, 364) in großem Maßstabe eingeführtes Verfahren soll sich sehr bewährt haben. Man stellt zunächst Schwefelmangan her durch Fällen des Manganchlorürs mit der gelben Flüssigkeit, welche beim Auslaugen von vorher der Luft ausgesetztem Sodaschlamm (s. Soda) erhalten wird und neben Schwefel, schweflig- und unterschwefligsaurem Kalk verschiedene Schweflungsstufen des Kalkes enthält. Man zieht von dem sich leicht absetzenden Schwefelmangan die klare chlorcalciumhaltige Flüssigkeit ab, fällt daraus durch schwefelsaures Natron schwefelsauren Kalk, welcher bei der Papierbereitung unter dem Namen Annalin (Dingler's Journ. 166, 389) verwendet wird. Das bis 57,5 Proc. fast nahezu freien Schwefel enthaltende getrocknete Schwefelmangan wird behuf der Schwefelsäurefabrikation geröstet, der aus Manganoxydul, Mangansuperoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul bestehende Rückstand auf je 1 Aeq. mit 1 Aeq. Natronsalpeter geglüht, wobei sich schon bei unter 300° C. rothe, durch Wasser und Luft leicht zu Salpetersäure condensirbare Dämpfe entwickeln. Das nur noch Spuren von Salpetersäure enthaltende Product, schwefelsaures Natron und Mangansuperoxyd, wird ausgelaugt, das in Lösung gegangene schwefelsaure Natron zur Fällung von Gips in obiger Weise verwendet und die Manganverbindung mit 55,5 Proc. MnO_2 und 44,5 MnO zur Chlorbereitung verwendet. Dieselbe bedarf zwar bei ziemlich gleicher Chlorentwicklung 2 bis 3 Proc. Salzsäure mehr, als das gleiche Gewicht Braunstein, löst sich aber leichter als dieser und ohne Rückstand. Ein für Glasfabriken geeignetes Product erhält man, wenn das Manganchlorür zuvor mit Kalk oder Kreide und einigen Procenten Sodaschlamm versetzt wird, um dasselbe eisenfrei zu machen.

e) Die Rückstände von der Chlorkalkbereitung werden noch benutzt zur Darstellung von Chlorbarium nach Kuhlmann's Methode (I. 714) und von borsaurem Manganoxydul.

Manganfluorür, MnFl mit 59,14 Mn und 40,86 Fl.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält es, indem man kohlensaures Manganoxydul mit wäßriger Flußsäure übergießt, oder indem man feuchtes kohlensaures Manganoxydul in eine Blei- oder Platinschale bringt und diese in eine größere Schale von Blei oder Platin setzt, auf deren Boden eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und fein gepulvertem Flußspath befindlich ist. Die äußere große Schale wird darauf mit einer Guttaperchaplatte bedeckt und das Ganze sehr gelinde erwärmt. Die Fluorwasserstoffsäure wird von dem Wasser absorbirt und verwandelt dann das kohlensaure Manganoxydul unter Austreibung der Kohlensäure in Fluormangan. Es ist ein weißes in Wasser unlösliches Pulver und dient zur Darstellung des metallischen Mangans.

Manganfluorid, Mn_2Fl_3, entsteht beim Digeriren von Braunstein mit überschüssiger Flußsäure als tiefdunkelrothe Lösung, welche beim Verdunsten rubinrothe Krystalle absetzt, welche bei Anwendung von sehr wenig Wasser unzersetzt löslich sind, durch viel Wasser aber in eine saure lösliche und basische unlösliche Verbindung zerfallen.

Kohlensaures Manganoxydul, $MnO . CO_2$ oder $MnCO_3$ mit 61,74 MnO und 38,26 CO_2. Findet sich in der Natur als Manganspath, als isomorpher Bestandtheil im Eisenspath (II. 125) und in einigen Mineralquellen in freier Kohlensäure gelöst.

Darstellung. Durch Fällung einer Lösung von Manganchlorür oder eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron.

Eigenschaften. Weißes Pulver, welches beim Erwärmen bis zu 60° C. und in längerer Berührung mit Luft einen bräunlichen Schein erhält. Löslich in kohlensäurehaltigem Wasser (1 Th. in 2500 Th. Kohlensäurewasser von 10°), beim Kochen mit Chlorkalklösung in Superoxyd zu verwandeln. Geht beim Weißglühen unter Luftausschluß (im Wasserstoffstrom) vollständig in Manganoxydul, beim starken Glühen unter Luftzutritt in Oxyduloxyd über. Mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht, verwandelt sich dasselbe in Schwefelmangan, MnS.

Anwendung. Bei analytischen Untersuchungen wird das Mangan meist durch kohlensaures Natron gefällt und daraus als Oxyduloxyd oder als Schwefelmangan bestimmt.

Schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol, $MnO . SO_3$ oder $MnSO_4$, mit 47,02 MnO und 52,98 SO_3.

Darstellung. Durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Braunstein, welcher durch vorherige Behandlung mit verdünnter Salpetersäure von kohlensauren Erdsalzen befreit worden, mit einer gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure, Eindampfen der Masse, etwa einstündiges schwaches Glühen zur Zerlegung von schwefelsaurem Eisenoxyd, Ausziehen mit heißem Wasser und Abdampfen zur Krystallisation. Verdünnte Schwefelsäure läßt sich anwenden, wenn man eine organische Substanz hinzufügt (Zucker, Oxalsäure) oder den Braunstein zuvor mit Kohle glüht. Ein Eisengehalt der Lösung läßt sich durch Digestion mit kohlensaurem Manganoxydul wegschaffen, Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas. — Glühen von gleichen Theilen Braunstein und entwässertem Eisenvitriol und Auslaugen mit Wasser. — Ein eisenfreies Product für die Färberei stellt man in England dadurch dar, daß man Braunstein mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte glüht, den Rückstand in Schwefelsäure unter Hinzufügen von etwas Salzsäure löst, zur Trockne dampft, den Rückstand wieder in der Gasretorte glüht und dann mit Wasser auszieht. — Brunner glüht 100 Th. feingepulverten Braunstein mit 40 Th. Schwefel und 10 Th. Holzkohlenpulver in einem irdenen Tiegel etwa 2 Stunden lang. Die erkaltete Masse, die sich leicht

aus dem Tiegel herausnehmen läßt, wird zerrieben und mit etwas verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme so lange behandelt, als eine neu hinzugegossene Menge Schwefelsäure die Entwicklung von Schwefelwasserstoff veranlaßt. Alsdann wird die breiartige Masse mit Wasser ausgezogen, zum Filtriren auf eine ausgespannte Leinwand gebracht und der Rückstand (Kohle nebst etwas Kieselsäure) mit etwas Wasser nachgewaschen. Die dabei erhaltene Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und dabei zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure zugesetzt. Die Salzmasse wird im Tiegel schwach geglüht, wodurch das meiste Eisen in basisches Oxydsalz verwandelt wird, welches beim nachherigen Lösen in Wasser nebst etwa noch vorhandener Kieselsäure zurückbleibt. Die klare Lösung scheidet beim Verdampfen noch eine geringe Menge Eisen ab, die man durch Filtration trennt. Um die letzten Spuren von Eisen fortzuschaffen, digerirt man die Flüssigkeit einige Tage lang mit präcipitirtem kohlensauren Kalk oder sehr fein gepulvertem Marmor. Jedenfalls läßt man die Lösung so lange mit dem Kalk in Berührung, bis Ferrocyankalium in einer kleinen Probe einen rein weißen Niederschlag hervorbringt. Die geringe Quantität des schwefelsauren Kalkes, welche gelöst werden könnte, läßt sich leicht von der concentrirten Lösung durch Filtration trennen.

Nach Delffs geht bei Einwirkung von schwefliger Säure auf mit Wasser angerührten eisenoxydhaltigen Braunstein kein Eisen in Lösung und empfiehlt sich dieses Verhalten zur Darstellung eisenfreier Manganoxydsalze.

Eigenschaften. Blaßrosenrothe Krystalle mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, je nach der Temperatur, bei welcher sie sich bilden.

a) Bei —4° bis +6° entsteht $MnO.SO_3 + 7HO$ mit 45 Proc. Wasser, von der Form des Eisenvitriols (zwei- und eingliedrig), feucht anzufühlen und zwischen den Fingern zerfließend, verwittert an der Luft, schmilzt schon bei 19° unter Umwandlung in $MnO.SO_3 + 2HO$ mit 20,9 Proc. Wasser, löslich in 0,5 Th. Wasser von 18,75°, giebt an Weingeist je nach dessen Concentration und Temperatur verschiedene Mengen Wasser ab, z. B. an kalten absoluten Alkohol 2 At., an kochenden von 55 Proc. 5 At.

b) $MnO.SO_3 + 5HO$ mit 38 Proc. Wasser, entsteht bei Temperaturen zwischen 7° und 20° in Krystallen von der Form des Kupfervitriols (eingliedrig), löslich in 1 Th. Wasser von 18,75°, unlöslich in absolutem Alkohol.

c) $MnO.SO_3 + 4HO$ mit 35,34 Proc. Wasser (gewöhnliches Salz), schießt bei 20 bis 30° bald in blaßrosenrothen, bald in farblosen rhombischen Krystallen an. Frommherz und Brandes leiten die Farbenverschiedenheit von der An- oder Abwesenheit einer höheren Oxydationsstufe des Mangans her, die sich indeß nicht immer nachweisen läßt; Berzelius nimmt isomere Zustände an. Zerfällt beim Erhitzen ohne Schmelzen zu einem weißen Pulver. 100 Th. Wasser lösen bei

6,25°	113,22 Th.
10	123 „
18,75	122 „
37,5	149 „
75	144 „
101,25	93 „

und die gesättigte Lösung enthält bei diesen Temperaturgraden resp. 53,1, 56,55, 59,9, 59 und 48,4 Salz. Unlöslich in kaltem Alkohol, in kochendem 1 At. Wasser abgebend.

d) $MnO.SO_3 + 3HO$ mit 26,1 Proc. Wasser, entsteht unter Anderm aus dem vierfach gewässerten Salz im Vacuum über Vitriolöl.

e) $MnO.SO_3 + 2HO$ mit 19,1 Proc. Wasser, bildet sich in angegebener Weise aus dem siebenfach gewässerten Salz.

f) $MnO.SO_3 + HO$ mit 10,51 Proc. Wasser, wird erhalten durch Trocknen des fünffach gewässerten Salzes an der Luft bei 194 bis 210° oder beim raschen Einkochen einer neutralen oder sauren Lösung als blaßröthlichgelbes Pulver. Wasserfreies Salz erhält man durch Glühen der Krystalle in Gestalt einer weißen zerreiblichen Masse von bitterlichem Metallgeschmack und schwach sauer reagirend. 100 Th. Wasser lösen bei

6,25°	56,49 Th. Salz
10	61,29 „ „
18,75	60,00 „ „
37,5	68,63 „ „
75	66,95 „ „

und bei diesen Temperaturen enthält die gesättigte Lösung resp. 56,1, 38, 37,5, 40,7 und 40,1 Proc. Salz. Nähere Angaben über das specifische Gewicht von Manganvitriollösungen sind von Gerlach*) gemacht worden.

In der Rothglühhitze zersetzt sich das Salz nicht, wohl aber bei stärkerer Hitze großentheils in Oxyduloxyd, Sauerstoffgas, schweflige Säure und Schwefelsäure. Die vollständige Umwandlung in Oxyduloxyd gelingt selbst in sehr starker Hitze nicht, dagegen aber, wenn man zu wiederholten Malen kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel wirft. Im Wasserstoffstrom geglüht, entsteht Oxysulfür, mit Kohle geglüht, Schwefelmangan. Beim Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bildet sich wegen unvollkommener Zersetzung des Salzes zu viel Schwefelmangan, weshalb, wenn der Mangangehalt als Schwefelmangan bestimmt werden soll, das Salz zuvor durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in Oxyduloxyd überzuführen und dann erst mit Schwefel im Wasserstoffstrom zu erhitzen ist. Mit Kochsalz schmilzt das Salz zu einer klaren farblosen Flüssigkeit von schwefelsaurem Natron und Chlormangan, die bei längerem Glühen unter Chlorentwicklung etwas Manganoxyduloxyd ausscheidet. Nach Schwarz (Polyt. Centralbl. 1865, S. 1023) befördert das schwefelsaure Manganoxydul die Oxydation gewisser Körper (z. B. schwefliger Säure, Oxalsäure).

Das schwefelsaure Manganoxydul giebt eine Reihe

*) Gerlach, Die specifischen Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, Freiberg 1859; Dingler's Journ. 181, 129.

von Doppelsalzen mit den Alkalien, mit Magnesia, Eisenoxydul, Zinkoxyd, und zwar können auch drei Basen darin vorhanden sein, z. B. MnO, FeO und NH_4O; MnO, MgO und NH_4O; MnO, ZnO und NH_4O.

Anwendung. Hauptsächlich in der Färberei (II. 768), zur Darstellung von essigsaurem Manganoxydul.

Salpetersaures Manganoxydul, $MnO.NO_5 + 6HO$ oder $MnNO_6 + 6HO$ mit 24,73 MnO, 37,63 NO_5 und 37,64 HO.

Darstellung und Eigenschaften. Man löst Braunstein unter Zusatz von Zucker oder Oxalsäure in erhitzter Salpetersäure und erhält dann beim Abdampfen und Abkühlen nur schwierig nadelförmige farblose Krystalle, leicht zerfließlich, beim Erhitzen schnell zerfließend und unter Zersetzung der Salpetersäure schwarzes Superoxyd zurücklassend. Die Zersetzung beginnt schon bei 150° C. und ist vollständig bei 195° C. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anwendung. Dient zur Bereitung von Superoxyd (I. 1366) und von mangansaurem Baryt.

Borsaures Manganoxydul, $MnO.BoO_3$ oder $MnBoO_4$ mit 50,43 MnO und 49,57 BoO_3.

Darstellung. Rückstände von der Chorkalkbereitung werden nach Stinte (Hamburg. Gewerbebl. 1866, Nr. 4 u. 5) aufs Dreifache verdünnt, durch Dampf zum Kochen gebracht und zur Ausscheidung des Eisens nach und nach Kalkmilch im Ueberschuß hinzugefügt, bis eine abfiltrirte Probe, mit Salzsäure angesäuert, durch Blutlaugensalz kein Eisen mehr anzeigt. Die abgezogene und geklärte Manganchlorürlauge läßt man rasch unter Umrühren in eine nicht über 40° C. heiße eisenfreie Boraxlösung fließen, bis eine Spur Manganchlorür vorwaltet, dann gießt man noch wenig Boraxlösung bis zum Vorwalten hinzu. Das Präparat wird um so schöner, je rascher die Fällung vor sich geht. Unter starkem Umrühren fügt man zu dem Brei vom borsauren Manganoxydul auf je 1 Ctnr. angewendeten Borax 5 Pfd. Ammoniak von 0,960 spec. Gew., worauf die Masse consistenter und der Niederschlag sehr voluminös wird. Man bringt den Brei aufs Filter, nach nicht völligem Abtropfen unter die Presse, dann auf mit Leinwand überspannten Rahmen zum Trocknen bei gelinder Wärme, später in stärkerer Hitze, worauf man die trockne Masse in einem Mörser mit sanftem Druck zerkleinert, mit starken Bürsten durch ein feines Sieb reibt und in 1 oder 2 Pfd. fassende Packete als Manganextract verpackt. Das Product pflegt etwas nicht schädlich wirkendes Kochsalz und eine Spur Borax zu enthalten, weil man den Niederschlag nicht auswaschen darf, indem er sich sonst bräunt.

Anwendung. Das Mangansalz dient als ausgezeichnetes Siccativ (II. 1138), man braucht nur sehr geringe Mengen, z. B. 5 Grm., davon mit bloßem Leinöl (1 Liter) vermischt warm zu stellen und öfters umzuschütteln, wo dann nach einigen Tagen ein rasch trocknender Firniß erhalten wird. Derselbe dunkelt sehr wenig nach und empfiehlt sich deshalb vor den bleihaltigen Siccativen, namentlich zum Anreiben von Zinkweiß (Dingler's Journ. 145, 450).

Oxalsaures Manganoxydul, $2(MnO.C_2O_3) + 5HO$ oder $MnC_2O_4 + 5HO$ mit 24,16 Proc. Wasser.

Darstellung und Eigenschaften. Scheidet sich als weißes Krystallpulver beim Behandeln von kohlensaurem Manganoxydul oder Braunstein mit wäßriger Oxalsäure aus der erhaltenen Flüssigkeit und bildet sich auch beim Fällen nicht zu verdünnter Manganoxydulsalze mit Oxalsäurelösung. Das Salz löst sich nach Winkelblech in 900 Th. kaltem und in weniger kochendem Wasser, wenig löslich in kalter wäßriger Oxalsäure, mehr löslich in heißer, unlöslich in Alkohol und Aether, nicht viel löslich in verdünnter Essigsäure, dagegen leicht löslich in Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure. Nach Souchay und Lenssen löst sich das Salz in 2640 Th. kaltem und 1250 Th. siedendem Wasser. Freie Oxalsäure erzeugt mit den höheren Manganoxyden oxalsaures Manganoxydul, neutrales oxalsaures Alkali wirkt auch im aufgelösten Zustande auf die höheren Oxyde nicht, wohl aber bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen entwickelt sich Kohlensäure.

Anwendung. Zur Darstellung von metallischem Mangan.

Essigsaures Manganoxydul, $MnO.C_4H_3O_3$ oder $MnC_4H_3O_4$ mit 41,38 MnO und 58,62 $C_4H_3O_3$.

Darstellung. Durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in kochender wäßriger Essigsäure, Verdampfen und Krystallisirenlassen der Flüssigkeit, wobei rhombische tafel- oder büschelförmige Krystalle mit 4 HO und 30 Proc. MnO anschießen. — Im Großen durch Zersetzung von schwefelsaurem Manganoxydul mittelst essigsauren Kalks, wobei aber ein Theil des Mangansalzes der Zersetzung entgeht und gegen Ende der Fällung mittelst essigsauren Kalks noch durch Bleizucker völlig zerlegt werden muß. Man vermischt auch wohl gleich 4 Th. schwefelsaures Manganoxydul in 3 Th. Wasser gelöst mit einer Lösung von 7 Th. Bleizucker, bewegt die Flüssigkeit stark, läßt absetzen und hebert die klare Lauge ab, welche verdampft und krystallisirt oder gleich so verbraucht wird.

Eigenschaften. Die blaßrothen Krystalle von schrumpfend metallischem Geschmack lösen sich nach John in 3,5, nach Klauer in 5 Th. kaltem Wasser. Nach Ure lösen 100 Th. Wasser von 15,5° 3 Th. davon. Löslich in Alkohol.

Anwendung. In der Färberei (II. 768) und Kattundruckerei, indem man das Zeug in eine concentrirte Lösung des Salzes taucht, dann bedruckt und durch ein Chlorkalkbad gehen läßt, wo dann die vor der Behandlung mit Chlorkalk farblosen Stellen sich in Folge höherer Oxydation des Manganoxyduls braun färben.

Schwefelsaures Manganoxyd, $Mn_2O_3.3SO_3$ oder $Mn_2S_3O_{12}$ mit 39,70 Mn_2O_3 und 60,30 SO_3.

Darstellung und Eigenschaften. Entsteht durch kalte Digestion von Manganoxyd oder Manganoxydhydrat mit Schwefelsäure als colombinrothe Flüssigkeit, welche durch Verdunstung mit Wasser carmoisinroth

wird. Beim Erhitzen geht die Flüssigkeit unter Sauerstoffentwicklung und Entfärbung in schwefelsaures Manganoxydul mit freier Säure über und wird auch durch desoxydirende Stoffe (schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisenvitriol, salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetrige Salpetersäure, Weingeist, Essigsäure, Terpentinöl, Petroleum, Stärkmehl) entfärbt. Kleesäure bewirkt vor der Entfärbung eine braune Färbung, arsenige Säure fällt gleichzeitig braunes Oxyd, Schwefelwasserstoff und Salzsäure bräunen die Lösung, Weinsäure und Gummi machen sie braun und trübe.

Als tiefdunkelgrünes amorphes Pulver erhält Carius (Annal. d. Chem. u. Pharm. 98, 54) das Salz durch Erwärmen von künstlich bereitetem Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 138° C., bringt die Masse behuf Einsaugung der Schwefelsäure noch heiß auf erwärmten Bimsstein, reibt sie bei höherer Temperatur in einem Porzellanmörser mit viel concentrirter reiner Salpetersäure an, läßt letztere durch eine Bimssteinplatte auffaugen, wiederholt dies 6 bis 8 Mal und erwärmt in einer Porzellanschale bei 130° C. so lange, bis die Salpetersäure ausgetrieben. Die erfolgende feinpulvrige grüne Masse füllt man, weil sie hygroskopisch ist, rasch in eine sorgfältig getrocknete Röhre. Bis 160° C. erhitzt, zersetzt sich das Pulver nicht, wohl aber bei höherer Temperatur in Manganoxydulsalz. Fast unlöslich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, beim Erhitzen mit letzterer sich braun färbend; mit Schwefelsäure bis zu deren Siedpunkt erhitzt, zersetzt es sich nicht, bei höherer Temperatur entsteht Oxydulsalz. In concentrirter Salzsäure mit brauner Farbe löslich und beim Erwärmen Chlor entwickelnd. Zu einer violetten, klaren und zähen Lösung zerfließlich, welche sich durch Ausscheidung von Manganoxydhydrat trübt; durch verdünnte Säuren und Wasser zersetzbar.

Durch Verdampfen zusammengemischter gesättigter Lösungen von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in gelinder Wärme und Abkühlen erhält man Manganalaun (I. 41) in dunkelvioletten Oktaedern, welcher durch Wasser zersetzt wird. Auf ähnliche Weise läßt sich Ammoniak-Manganalaun darstellen.

Phosphorsaures Manganoxyd.

Darstellung. Man erhitzt Mangansuperoxyd, Oxyd oder Oxyduloxyd mit syrupartiger Phosphorsäure so lange, bis die Säure anfängt sich zu verflüchtigen. Die heiß schön tiefblaue, nach dem Erkalten schön purpurfarbene Masse löst sich in Wasser mit colombinrother Farbe von phosphorsaurem Manganoxyd.

Eigenschaften. Die rothe Flüssigkeit wird durch Wasser nicht zersetzt, wohl aber durch schweflige und salpetrige Säure, sowie durch Schwefelwasserstoff und von Oxalsäure nach längerer Zeit entfärbt. Salzsäure färbt braun von Manganchlorid, beim Verdünnen mit Wasser wieder roth werdend; auch beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Lösung nicht entfärbt, wohl aber bei Zusatz von etwas Zucker. Kali giebt einen braunen Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist klar, kohlensaures Natron erzeugt einen hellbraunen Niederschlag bei hellbleibender Flüssigkeit. Kohlensaurer Baryt fällt rothes phosphorsaures Manganoxyd, in Säuren mit rother Farbe löslich.

Anwendung. Dient zur Unterscheidung des Manganoxyds vom Oxydul (S. 1735).

Oxalsaures Manganoxyd. Darstellung und Eigenschaften. Beim Behandeln von Manganerzen mit wäßriger Oxalsäure entsteht eine purpurfarbige Lösung dieses Salzes, welche in der Kälte langsam, in der Hitze aber sogleich in Kohlensäure und oxalsaures Manganoxydul sich zerlegt.

Mangansaures Kali, $KO . MnO_3$ oder $KMnO_4$ mit 47,77 KO und 52,23 MnO_3 und mangansaures Natron, $NaO . MnO_3$ oder $NaMnO_4$ mit 37,57 NaO und 62,43 MnO_3 (s. S. 1740).

Mangansaure Baryterde, $BaO . MnO_3$.

Darstellung und Eigenschaften. Durch Erhitzen von reinem Mangansuperoxyd mit chlorsaurem Kali und Barythydrat bis zur Zersetzung des Kalisalzes, Auslaugen mit Wasser, Trocknen und schwaches Glühen. — Nach Rosenstiehl (Dingler's Journ. 177, 409) glüht man ein befeuchtetes Gemenge von 3 bis 4 Th. Aetzbaryt, 2 Th. salpetersaurem Baryt und 0,5 Th. Mangansuperoxyd schwach, laugt die erkaltete gepulverte Masse erst mit wenig siedendem, dann mit kaltem Wasser aus und erhält so ein zartes smaragdgrünes Pulver, unter dem Mikroskop hexagonale Schuppen zeigend, in verdünnnten Säuren sofort zersetzbar, in Wasser unlöslich und darin suspendirt ein eigenthümliches Schillern hervorbringend. Ist feucht an der Luft leicht zersetzbar, trocken dagegen sehr beständig und läßt sich mit Leim auf entchlortem Papier und mit Albumin auf Geweben fixiren. — Schad (Deutsche Industriezeit. 1865, S. 118) erhitzt 14 Th. Manganoxyd, 80 Th. salpetersauren Baryt und 6 Th. Schwerspath oder 24 Th. salpetersaures Manganoxydul, 46 Th. salpetersaure Baryterde und 30 Th. Schwerspath so lange, bis die Masse eine gleichförmige grüne Farbe zeigt. Dann wird dieselbe unter Wasserzufluß feingemahlen und zur Erhaltung ihrer Beständigkeit mit etwa 5 Proc. Gummi arabicum, Dextrin oder einer ähnlichen Substanz in feuchtem Zustande versetzt.

Anwendung. Als neue grüne Farbe unter den Namen Mangangrün, Rosenstiehlgrün, Vert tiges de roses, Kasseler Grün angewendet; zur Darstellung von übermangansaurem Baryt.

Uebermangansaures Kali, $KO . Mn_2O_7$ oder KMn_2O_8 mit 29,79 KO und 70,21 Mn_2O_7.

Darstellung. Man stellt aus einem Gemenge von 10 Grm. Aetzkali, 7 Grm. chlorsaurem Kali und 8 Grm. Braunstein auf die S. 1740 angegebene Weise mangansaures Kali her, übergießt die Masse in einem Kolben mit 1 Liter Wasser und kocht so lange, bis die grüne Farbe der Lösung von mangansaurem Kali in die rothe des übermangansauren Kalis übergegangen ist, wobei das Wasser (S. 1740) als schwache Säure wirkt, Kali entzieht und die frei gewordene Mangansäure in Mangansuperoxyd und Uebermangansäure zerfällt ($3 MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$). Man gießt die klare rothe Lösung

des übermangansauren Kalis von dem abgesetzten Superoxyd ab und bringt ihr Volum, z. B. wenn sie als Normallösung zu volumetrischen Proben verwendet werden soll, durch Wasserzusatz auf 1 Liter. — Da die auf diese Weise dargestellte Lösung durch ihren Gehalt von Aetzkali sich allmälig verändert (S. 1742), so stellt man das Salz in krystallisirtem Zustande besser nach dem folgenden Verfahren von Böttger (Dingler's Journ. 170, 286) her: ein Gemenge von 4 Unzen Kalihydrat und 2 Unzen chlorsaurem Kali wird in einem dünnwandigen Eisenblechtiegel über einem Leuchtgasgebläse in Fluß gebracht und in die Masse mittelst eines eisernen Spatels nach und nach 4 Unzen fein gesiebter Braunstein vorsichtig, daß nichts aus dem nur etwa halb gefüllten Tiegel verloren geht, eingerührt; dann mengt man das Ganze innig, bringt den Tiegel von Neuem in die Flamme und erhitzt unter stetem Umrühren so lange, bis die Masse vollkommen trocken und hart erscheint und die Tiegelwände sich einige Zeit in dunkler Rothgluth befunden haben. Der durch Klopfen an die Außenwände entfernte Tiegelinhalt wird in einem eisernen Mörser gröblich zerstoßen und mit 5 Pfd. Wasser unter stetem Umrühren in einer geräumigen Porzellanschale zum Sieden gebracht (auf 1 Th. chlorsaures Kali 40 Th. Wasser). Man leitet jetzt einen kräftigen Strom von Kohlensäure so lange hindurch, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weißem Fließpapier einen rein rothen, keine grüne Randeinfassung zeigenden Fleck giebt, wo dann alles mangansaure Kali in übermangansaures verwandelt ist. Die Kohlensäure befördert einestheils diese Umwandlung (S. 1740), anderentheils führt sie das freie, schädlich wirkende Aetzkali in doppelt kohlensaures Kali über, welches auf das übermangansaure Kali ohne Einwirkung ist (S. 1742). Man läßt den schön roth gefärbten Inhalt der Schale erkalten, wobei (wenn eine hinreichende Menge Wasser vorhanden, keine Salzkrystalle sich abscheiden dürfen), decantirt etwa ³/₄ der Flüssigkeit von dem Superoxyd in ein reines Porzellangefäß und schüttet den Rest auf einen Trichter mit Schießwolle im Halse, welche die klare Flüssigkeit unverändert durchläßt. Gräger wendet einen gepulverten Marmor enthaltenden Trichter an (Erdmann's Journ. 96, 169). Die klare Lösung wird so weit abgedampft, daß ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Porzellanplatte Krystallausscheidung zeigt, dann die Abdampfschale auf einen schlechten Wärmeleiter (Stroh) gesetzt, mit einer Holzplatte bedeckt und 12 bis 14 Stunden langsam erkalten gelassen, wo dann das übermangansaure Kali in reinen, nicht selten liniendicken und oft mehrere Zoll großen Krystallen anschießt. Durch Eindampfen der Mutterlauge läßt sich noch ein Theil Salz in minder großen Krystallen gewinnen, auch scheiden sich rothgefärbte Krystalle von Chlorkalium und zuweilen von chlorsaurem Kali aus, wenn die Zersetzung desselben unvollständig gewesen. Man erhält reichlich 32 Proc. übermangansaures Kali. — Gräger (Polyt. Centralbl. 1866, S. 137) macht darauf aufmerksam, daß bei der schwankenden Zusammensetzung des Braunsteins und den angewendeten obigen Gewichtsverhältnissen der Ingredienzen die Resultate bei der Bereitung des Chamäleons verschieden ausfallen müssen, und empfiehlt deshalb eine manganhaltige Substanz von gleichbleibender Zusammensetzung zu wählen, nämlich das rothe Oxyd, Mn_3O_4, welches durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhalten wird. Zur Darstellung des letzteren neutralisirt man Chlormanganlösung von der Chlorkalkbereitung mit so viel kohlensaurem Natron, bis sie farblos geworden, also alles Eisen gefällt ist. Man filtrirt und schlägt aus dem Filtrat durch Soda kohlensaures Manganoxydul nieder, nachdem die Flüssigkeit gehörig verdünnt und stark angesäuert, um die Präcipitation von Kalk und Magnesia thunlichst zu vermeiden. Man läßt absetzen, decantirt, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn vollständig aus, trocknet und glüht ihn. Sodann kocht man so viel frisch bereitete möglichst kohlensäurefreie Aetzkalilauge, daß sie 184 Th. Aetzkali enthält, mit 100 Th. chlorsaurem Kali rasch ein, mengt das Manganoxydul allmälig zu, dampft zur Trockne, schmilzt, erhält das Ganze etwa ¹/₄ Stunde in schwachem Rothglühen und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, Kohlensäure ꝛc. weiter, wie oben angegeben. Ein Kohlensäuregehalt des Aetzkalis hat auf die Ausbeute an krystallisirtem Salz wesentlichen Einfluß. — Reines übermangansaures Kali erfolgt durch Umsetzen von übermangansaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali. — Kupferschläger zieht für Titrirproben ein Salz vor, welches nach Béchamp's Verfahren durch Erhitzen eines Gemenges von reinem Braunstein und Aetzkali im Sauerstoffstrom bis zum Aufhören der Absorption erfolgt. Man zieht die Masse mit kaltem Wasser aus, leitet Kohlensäure in die Lösung, decantirt und läßt durch rasches Verdunsten krystallisiren.

Eigenschaften. Das übermangansaure Kali bildet schwarze Krystalle von grünlichem Metallglanz, isomorph mit überchlorsaurem Kali (zweigliederig), im Pulver roth und in Wasser mit tiefpurpurrother Farbe löslich; von anfangs süßem, dann bitterem und herbem Geschmack. Beim Erhitzen gehen die Krystalle unter Abgabe von 10,5 Proc. Sauerstoff in mangansaures Kali und Manganhyperoxydkali über. Die Krystalle verpuffen entweder schon beim Reiben oder beim Erhitzen mit Schwefel und Phosphor, Kohle entzündet sich dadurch beim Erhitzen. Löslich in 16 Th. Wasser von 15⁰ C. Vom Verhalten der Lösung gegen Reagentien, namentlich von ihrer Eigenschaft, durch oxydirbare organische und unorganische Körper entfärbt zu werden, war bereits S. 1743 die Rede. Die rothe Lösung läßt sich bei Abhaltung desoxydirender Stoffe, z. B. Staub, lange Zeit unzersetzt aufbewahren.

Anwendung. Dieselbe basirt sich auf seine stark oxydirende Wirkung, z. B. als volumetrisches Reagens für Eisenproben, Zinnproben ꝛc., wobei wegen seiner stark tingirenden Färbung das Reactionsende sehr deutlich zu gewahren ist. Als Bleich- und Desinfectionsmittel*), indem durch seine kräftig oxydirende Wirkung der Fäulniß- und Gährungsproceß beschleunigt, die Bildung von Zwischenproducten und die Entwicklung organisirter Keime verhindert wird und die in Fäulniß

*) Demarquai, im Polyt. Centralbl. 1863, S. 1311; Hofmann im Rep. by the Juries, London 1863, p. 104; Wagner's Jahresber. 1866, S. 522. 523; Letheby in Dingler's Journ. 183, 227.

begriffenen Materien sofort in unschuldige Producte übergeführt werden. Dem zu desinficirenden Wasser wird es in solcher Menge zugesetzt, daß dasselbe eine ganz schwache, aber deutliche Rosafärbung erhält. Die chemische Fabrik zu Heufeld in Oberbayern stellt das Salz fabrikmäßig und zu billigem Preise dar. — Ferner ist dasselbe zum **Beizen verschiedener Holzarten** empfohlen, um ihnen das Ansehen von Polisander- und Nußholz zu geben*), auch zur Erzeugung von **Mangan- oder Bisterbraun** auf Wolle, im Zeugdruck anstatt der Chromsäure oder eines Gemenges von Ferridcyankalium mit Kali oder Natron als Enlevage.

Die Anwendung der übermangansauren Salze zu Desinfectionszwecken ist wiederholt empfohlen, es stand derselben aber der hohe Preis dieser Präparate entgegen. Der Londoner Fabrikant **Condy** hat das Verdienst, die übermangansauren Salze in verschiedenen Zuständen der Reinheit in den Handel gebracht und dadurch ihre Anwendung im Großen ermöglicht zu haben.

Uebermangansaures Natron, $NaO . Mn_2O_7$ oder $NaMn_2O_8$ mit 21,83 NaO und 78,17 Mn_2O_7.

Darstellung. Nach einem Berliner Verfahren (**Dingler's** Journ. 182, 346) stellt man das Salz im Großen dadurch dar, daß man 12 Th. wasserfreies und möglichst kohlensäurefreies Aetznatron (also 36 Th. Aetznatronlauge von 1,337 spec. Gew. oder 34 Th. Lauge von 1,365 spec. Gew.) in einem eisernen Kessel mit 10 Th. chlorsaurem Kali unter Umrühren und allmäligem Zusatz von 18 Th. sehr feingepulvertem Braunstein in kleinen Portionen so lange verdampft, bis eine genommene Probe beim Erkalten erstarrt. Dann wird die Masse durch stärkeres Feuer völlig ausgetrocknet, bis sie krümlig trocken geworden, hierauf in eisernen Kesseln bis zum Rothglühen erhitzt, nach dem Erkalten in kleine Stücke zerschlagen und diese in einem eisernen Kessel in 200 Th. kochendes Wasser eingetragen. Nach stattgehabter Lösung läßt man 24 Stunden absetzen und zieht die rothe Flüssigkeit von übermangansaurem Natron vom Mangansuperoxyd mittelst eines gläsernen Hebers in Stein- oder Glasflaschen ab. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, gepulvert und wieder zur Darstellung des Salzes verwendet, wobei 12 Th. des Rückstandes 10 Th. Braunstein ersetzen.

Nach einer anderen Vorschrift (**Wagner's** Jahresber. 1866, S. 263) erhitzt man 10 Th. Aetznatron und 1 Th. Kalisalpeter in einem eisernen Kessel zum Schmelzen, trägt nach und nach 6 Th. vorher erhitzten Braunstein von mindestens 80 Proc. unter stetem Umrühren mit einem Spatel, den man beim etwaigen Erstarren der Masse glühend macht, ein und erhitzt, bis sich eine Probe mit tiefgrüner Farbe in Wasser löst. Dann schöpft man die Masse (mangansaures Natron) mit einem glühenden Löffel in Wasser und verfährt wie vorhin. Der Kessel wird gleich wieder mit neuer Beschickung besetzt, der zuletzt im Kessel bleibende dicke Schlamm mit Wasser ausgelaugt und die Lauge zum Auflösen einer neuen Schmelze verwendet. Oder man leitet in das Waschwasser bis auf 15° abgekühltes Chlorgas bis zur Sättigung damit und benutzt die Flüssigkeit als besonderes Desinfectionsmittel. Nimmt man zu viel Schmelze auf einmal, so dauert es sehr lange, die einmal abgekühlte und festgetrocknete Masse wieder dünnflüssig zu machen. Ein Arbeiter kann in drei Kesseln täglich 2 Ctnr. mangansaures Natron darstellen.

Eigenschaften. Das feste Salz krystallisirt wegen seiner leichten Löslichkeit nicht, ist sonst dem Kalisalze ganz ähnlich.

Anwendung. Dasselbe wird zu **Desinfectionszwecken** in großen Quantitäten in den Handel gebracht, namentlich von den chemischen Fabriken zu **Heufeld** bei München und von **Kunheim u. Comp.** in Berlin. Die übermangansauren Salze zeigen nicht die Nachtheile der chlorhaltigen, welche die Geruchs- und Athmungsorgane afficiren, wirken in saurer, alkalischer und neutraler Lösung gleich energisch, sind geruchlos, nicht flüchtig, lassen sich in wäßriger Lösung anwenden und gleichförmig vertheilen, ohne auf den thierischen Organismus eine schädliche Wirkung zu haben. Man verwendet das rohe Natronsalz in großem Umfange in England, in Berlin z. B. im Gemisch mit schwefelsaurem Eisenoxyd (**Eisenchamäleon**) in Hospitälern, Lazarethen 2c., in der Art, daß man in Abtritte für jede Person täglich ein mittelgroßes Weinglas voll, wenigstens mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, gießt und in Nachtstühlen, Closets und Gefäßen, welche Erbrochenes aufnehmen sollen, eine 2 Zoll hohe Schicht Wasser bringt, welchem unmittelbar vor dem Gebrauch ein Weinglas voll des Präparats beigemischt wird. Bei Pissoirs an Eisenbahnstationen, in großen Gasthöfen 2c. bespritzt man die zu desinficirenden Wände mittelst einer Handspritze mit einer zehnfach verdünnten Lösung.

Soll einem am lebenden Organismus stattfindenden abnormen Zersetzungsproceß entgegengewirkt werden, so verwendet man **reines** mangansaures Salz, z. B. zum Auswaschen übelriechender Wunden oder Einstreuen des gepulverten Salzes in dieselben; das Eisenchamäleon hat sich als fixirend und oxydirend als das beste Desinfectionsmittel zur Verhütung der Cholera erwiesen, so in dem letzten preußisch-österreichischen Kriege (Polyt. Centralbl. 1867, S. 675). In England verwendet man Wasser als Spülwasser des Mundes (**Condy's liquid**), dem einige Tropfen übermangansaures Natron hinzugefügt worden, so daß dasselbe deutlich violett gefärbt ist; zum Trinkbarmachen fauligen Wassers, welchem man die Lösung so lange langsam zusetzt, bis dasselbe nicht durch die organische Substanz gefärbt erscheint, worauf man sich das gebildete braune Oxyd absetzen läßt. Der Arzt bedient sich des Mittels, um nach einer Operation oder Section seine Hände zu desinficiren.

Tessié de Mothay und **Rousseau** verwenden das Natronsalz neuerdings mit gutem Erfolg zum **Kaltbleichen** aller Art, indem sie das Zeug im Bade öfters umrühren und nach 10 Minuten herausnehmen, wobei es durch den Niederschlag von Manganoxyd stark braun gefärbt erscheint. Taucht man das Zeug dann 1 bis 2 Minuten in stark verdünnte Schwefelsäure, so erscheint dasselbe fast weiß und nach noch mehrmaliger Wieder-

———

*) Dingler's Journ. 169, 316.

holung dieser Operationen glänzend weiß, ohne daß die Fasern leiden (Dingler's Journ. 184, 524).

Manganoxyd, aus den erschöpften Bleichbädern gefällt, wird getrocknet, mit Natronsalpeter geschmolzen und in die Schmelze Luft geleitet. Man löst das gebildete grüne mangansaure Natron in Wasser, fügt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia oder Chlormagnesium hinzu, wobei übermangansaures Natron, Mangansuperoxyd, Alkalisalz und Magnesiahydrat entstehen:

$$3(NaO.MnO_3) + 2(MgO.SO_3) = NaO.Mn_2O_7 + MnO_2 + 2(NaO.SO_3) + 2(MgO.HO).$$

Behuf des Bleichens bringt man die entschlichtete Spinnfaser in das Bad aus mangansaurem Alkali und Bittersalz oder Chlormagnesium 15 Minuten lang, dann in eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure, bis alles Manganoxyd gelöst ist. Dies wird wiederholt, bis hinreichende Bleichung eingetreten. 2 bis 6 Kilogramm mangansaures Natron sollen zum Bleichen von 100 Kilogramm Baumwolle, Hanf oder Flachs hinreichen und 1 Kilogramm von letzterem auf 1 Frc. kommen. Hanf- und Flachsgarn wird vollständig in einem Tage, Flachs- und Hanfgewebe in 3 Tagen gebleicht. Chevreul meint, die zu schnell bleichende Uebermangansäure greife die Faser zu stark an (Polyt. Centralbl. 1867, S. 1274).

Uebermangansaure Baryterde, $BaO.Mn_2O_7$ oder $BaMn_2O_8$ mit 40,8 BaO und 59,2 Mn_2O_7.

Darstellung. Man stellt nach Böttger durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Kalihydrat und 1 Th. Braunstein schwärzlich grünes mangansaures Kali her, löst dieses in Wasser auf, filtrirt durch Schießwolle, versetzt das Filtrat mit einer Auflösung von Chlorbarium bis zum Verschwinden der grünen Farbe, filtrirt den entstandenen schön violettblauen Niederschlag von mangansaurem Baryt auf einem Papierfilter ab, süßt denselben mit kaltem destillirten Wasser so lange aus, bis das ablaufende Wasser eben anfangen will, sich durch den Kohlensäuregehalt der Luft schwach rosaroth zu färben, thut das Barytsalz in einer Porzellanschale in viel destillirtes siedendes Wasser und leitet unter stetem Umrühren so lange Kohlensäure ein, bis die Lösung eine intensive Purpurfarbe zeigt und somit übermangansaurer Baryt entstanden ist. Diesen filtrirt man durch Schießwolle und behandelt den Rückstand wiederholt mit Wasser und Kohlensäure, bis derselbe nahezu vollständig in übermangansaures Salz übergeführt ist. Aus der eingedampften und abgekühlten Flüssigkeit schießt das Salz in fast schwarzen, luftbeständigen Nadeln von der Form des wasserfreien schwefelsauren oder selensauren Natrons an. Große derbe Krystalle erhält man beim längeren Aufbewahren der Lauge über Schwefelsäure im Exsiccator.

Auf einem etwas kostspieligeren Wege als dem angegebenen erhält man reinen mangansauren Baryt durch anhaltendes Kochen einer Auflösung von übermangansaurem Kali mit kohlensäurefreiem Barythydrat, dagegen erfolgt nur äußerst schwierig übermangansaurer Baryt durch Glühen von salpetersaurem Baryt mit Braunstein oder durch Zusammenschmelzen von Barythydrat, chlorsaurem Kali und Braunstein, Kochen der Masse mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure.

Eigenschaften. Zweigliederig krystallisirbar, luftbeständig und in Wasser löslich mit schön rother Farbe. Die Lösung mit schwefelsauren löslichen Salzen, z. B. Kali, Natron, Ammoniak versetzt, giebt schwefelsauren Baryt und reine übermangansaure Alkalien. Zur Darstellung derselben bediente man sich sonst der Chloralkalien und des in 109 Th. kaltem und in weniger heißem Wasser löslichen zwei- und eingliederig krystallisirenden übermangansauren Silberoxyds. Die dem übermangansauren Baryt entsprechenden Strontian- und Kalksalze sind zerfließlich und nicht krystallisirbar.

Anwendung. Zur Darstellung anderer reiner übermangansaurer Salze.

Quantitative Bestimmung des Mangans.

Diese geschieht gewöhnlich als:

a) Manganoxyduloxyd, $MnO.Mn_2O_3$ mit 72,15 Proc. Mangan, in welche constante Verbindung sich die bei Analysen durch Aetzalkalien, am besten durch kohlensaures Natron erhaltenen Niederschläge bei starkem Glühen an der Luft verwandeln. Höhere Oxydationsstufen des Mangans bedürfen zur Ueberführung in Oxyduloxyd einer am besten durch Gebläseluft verstärkten Hitze, insofern sie nicht zuvor durch Glühen in Wasserstoff zu Oxydul reducirt werden, welches man dann durch Glühen an der Luft in Oxyduloxyd überführt. Mangan- und übermangansaure Salze erhitzt man mit Salzsäure, schlägt aus der Lösung mit kohlensaurem Natron kohlensaures Manganoxydul nieder und glüht dieses. Schwefelsaures Manganoxydul muß während des Glühens wiederholt mit kohlensaurem Ammoniak zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure versetzt werden (S. 1752). Schwefelmangan, durch Fällung mittelst Schwefelammoniums erhalten, wird durch starkes und anhaltendes Glühen bei Luftzutritt mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak in Oxyduloxyd verwandelt. Bei größeren Mengen löst man das Schwefelmangan besser in Salzsäure, kocht, fällt mit kohlensaurem Natron und glüht den Niederschlag.

b) Schwefelmangan, MnS mit 63,22 Proc. Mangan. Die Oxydationsstufen des Mangans, seine Verbindungen mit Wasser und Kohlensäure, sowie durch Schwefelammonium gefälltes Schwefelmangan erhält man im Gemenge mit Schwefelpulver in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom (I. 636) 5 bis 10 Minuten in Rothglühhitze, läßt den Tiegel im Exsiccator erkalten, wägt und wiederholt das Glühen mit Schwefel so oft, bis ein constantes Gewicht erfolgt. Um die letzten Antheile überschüssigen Schwefels zu entfernen, empfiehlt sich bei der letzten Glühung die Anwendung eines Gebläses. Je nach der angewendeten höheren oder niedrigeren Temperatur hat das Schwefelmangan eine grüne bis fast schwarze Farbe. Schwefelsaures Manganoxydul muß vor dem Glühen mit Schwefel durch kohlensaures Ammoniak in Oxyduloxyd übergeführt werden (S. 1762), Chlormangan giebt eine nicht constante Verbindung von Schwefel- und Chlormangan.

c) Auf volumetrischem Wege (S. 1726).

Die Trennung des Mangans von Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Quecksilber, Silber, Antimon, Zinn, Arsen, Gold und Platin ge-

schieht in seiner Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs, welcher ersteres nicht, wohl aber letztere niederschlägt.

Mangan von den alkalischen Erden und Alkalien mittelst Chlors. Man fügt zu der nicht zu verdünnten Lösung, wenn sie stark sauer ist, so viel kohlensaures Natron, daß sie neutral oder schwach sauer wird, setzt essigsaures Natron hinzu, erwärmt in einem Becherglase bis auf 50 bis 60° und leitet Chlor*) ein, oder fügt starkes Chlorwasser hinzu, bis nach dem Umrühren die Flüssigkeit nach Chlor riecht, wo sich dann mehr oder minder schwarzes und verschieden zusammengesetztes Superoxydhydrat niederschlägt, welches man sorgfältig auswäscht, trocknet, mit der Filterasche in Salzsäure löst, filtrirt, mit kohlensaurem Natron das Mangan ausfällt und durch Glühen in Oxydoxydul verwandelt. Bei directem Glühen des Superoxydhydrats kann das Oxydul alkalihaltig sein.

Es empfiehlt sich, das Filtrat vom Chlorniederschlag nochmals mit Chlor unter Zusatz von essigsaurem Natron zu behandeln, um bei einem ursprünglich nicht richtig getroffenen Verhältniß zwischen freier Säure und essigsaurem Natron einen Manganrückhalt abzuscheiden. Erscheint die Lösung nach dem Einleiten des Chlors und dem Absetzen des Superoxyds von übermangansaurem Natron roth, so fügt man zu der noch warmen Lösung eine geringe Menge Alkohol. Eine größere Menge von ammoniakalischen Salzen muß vor der Behandlung mit Chlor durch Kochen mit kohlensaurem Natron zerstört werden. Magnesia und Alkalien lassen sich von Mangan in Chlorammonium enthaltender ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium trennen, während namentlich bei größeren Mengen Mangan das gefällte Schwefelmangan immer geringe Mengen von kohlensaurer Kalk-, Baryt- und Strontianerde zurückhält. Bei kleinen Mengen von Manganoxydul kann man die Kalkerde unter Salmiakzusatz aus ammoniakalischer Lösung erst durch Kleesäure ausfällen, dann das Mangan durch Schwefelammonium. Von Strontian- und Baryterde läßt sich Mangan noch durch verdünnte Schwefelsäure, von ersterer bei gleichzeitigem Zusatz von Alkohol trennen. Das durch Schwefelammonium gefällte fleischfarbene Schwefelmangan läßt man sich in einem gegen die Luft geschützten Glase während 24 Stunden absetzen, filtrirt und wäscht wegen seiner leichten Oxydirbarkeit mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus.

Manganoxydul von Eisenoxyd und Thonerde. Die mit Salmiak versetzte und mit Ammoniak mäßig übersättigte Lösung wird bis zum Austreiben des Ammoniaks gelinde gekocht, der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde abfiltrirt und sollte derselbe bei bedeutender Manganmenge etwas manganhaltig sein, nochmals in Salzsäure aufgelöst und wieder mit Ammoniak behandelt. Auch durch essigsaures Natron (II. 457, III. 957) und kohlensauren Baryt (II. 472, III. 957) ist namentlich viel Mangan von Thonerde und Eisenoxyd zu trennen.

Manganoxydul von Chromoxyd. Zusatz von Weinsäure und von Kali im Ueberschuß und Fällen des Mangans mit farbloser Schwefelkaliumlösung.

Manganoxydul von Kobalt und Nickel (II. 472, III. 959), durch Fällung der kochenden Flüssigkeit mit kochender Lösung von Schwefelnatrium und Behandeln der Schwefelmetalle mit sehr verdünnter Salzsäure, wodurch sich Schwefelmangan (auch Schwefelzink) löst. Die zurückbleibenden Schwefelmetalle des Kobalts und Nickels, namentlich des letzteren müssen schnell filtrirt werden (Fresenius' Zeitschr. 3, 333). Chlorgas in essigsaurer Lösung fällt neben Mangan auch Nickel und Kobalt (Fresenius' Zeitschr. 3, 331).

Manganoxydul von Zinkoxyd, daß man zu der mit kohlensaurem Natron fast neutralisirten Lösung essigsaures Natron und freie Essigsäure fügt, durch Schwefelwasserstoff Schwefelzink ausfällt, dieses mit Schwefelwasserstoff und etwas Essigsäure enthaltendem Wasser auswäscht und das Zink durch Glühen im Wasserstoffstrom mit Schwefel (S. 1762) als Schwefelzink bestimmt. Im Filtrat fällt man das Mangan nach Zusatz von Ammoniak durch Schwefelammonium.

Manganoxydul an Bor- oder Phosphorsäure gebunden fällt man durch Aetzkali als Oxydhydrat und glüht dieses.

Braunsteinanalyse. Man löst von dem gepulverten Erze, dessen hygroskopischer Wassergehalt im Exsiccator ermittelt, 1,5 bis 2 Gramm in Salzsäure, dampft, wenn ein kieselerdehaltiger Rückstand bleibt, die Lösung mit dem Ungelösten zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, löst den Rückstand unter Zusatz von Salzsäure wieder und filtrirt. Besteht der Rückstand nur aus Schwerspath, so bedarf er eines Eintrocknens nicht. Aus dem Filtrat scheidet man durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure eine etwa vorhandene kleine Menge Baryterde, filtrirt, fällt aus dem sauren Filtrat durch Schwefelwasserstoff geschwefeltes Kupfer, welches rasch bei bedecktem Trichter filtrirt und ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, durch Aetzkali gefällt und als Kupferoxyd bestimmt wird. Die filtrirte Flüssigkeit vom Schwefelwasserstoffniederschlage übersättigt man mit Ammoniak, fällt durch Schwefelammonium Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt, digerirt und läßt sich die Schwefelmetalle aus der schwach gelb gefärbten Lösung absetzen, filtrirt bei bedecktem Trichter, wäscht rasch mit Schwefelammonium enthaltendem kalten Wasser aus, bringt das Filter aus dem Trichter in ein Becherglas, digerirt zur Ausziehung des Schwefelmangans und Schwefeleisens mit sehr verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches, filtrirt und bestimmt durch Trocknen und Rösten des auf dem Filter gebliebenen geschwefelten Kobalts und Nickels beide Metalle zusammen als Oxyde. Bei ihrer geringen Menge bedarf es kaum einer weiteren quantitativen Trennung (S. 957). Die eisen- und manganhaltige Lösung erwärmt man behuf Oxydation des Eisenoxyduls mit etwas chlorsaurem Kali, kocht entweder das freie Chlor weg oder fügt zu dessen Entfernung etwas Alkohol hinzu, scheidet aus der verdünnten Lösung durch kohlensaures und essigsaures Natron (II. 457) Eisen ab, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Mangan durch

*) Reichardt in Fresenius' Zeitschr. 5, 60.

Erhitzen mit Chlorwasser. (Bei Abwesenheit von Kobalt, Nickel und Eisen löst man den Niederschlag vom Schwefelammonium in Salzsäure, fällt aus der kochenden Lösung durch kohlensaures Natron das Mangan und verwandelt den Niederschlag durch Glühen in Oxyduloxyd.)

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag wird mit Salzsäure etwas angesäuert, durch Abdampfen concentrirt, ausgeschiedener Schwefel abfiltrirt und durch Oxalsäure aus der ammoniakalisch gemachten Lösung Kalkerde gefällt (S. 675).

Das Filtrat vom Kalkerdeniederschlag wird zur Trockne verdampft, die trockne Masse im Platintiegel zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt und dann gewogen (schwefelsaure Magnesia und Alkali). Man löst im Tiegel in Wasser, erhitzt mit kohlensaurem Natron, filtrirt den Magnesianiederschlag ab und erhält nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen die Magnesia. Berechnet man sie auf schwefelsaures Salz, so ergiebt sich, wenn man dessen Menge von dem ursprünglich angewendeten Sulfatgemisch abzieht, der Gehalt an schwefelsaurem Alkali.

Man kann auch Alkalien und Magnesia durch eine indirecte Methode (Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 117) bestimmen, indem man mittelst Chlorbariums den Schwefelsäuregehalt des Sulfatgemisches ermittelt.

Der Wassergehalt ergiebt sich durch Erhitzen von 1 bis 2 Grm. des bei 110° C. getrockneten Pulvers in einer Kugelröhre, wobei ein Aspirator die entweichenden Wasserdämpfe in ein Chlorcalciumrohr führt. Zieht man die gefundene Wassermenge vom ganzen Glühverlust ab, so erhält man (bei Abwesenheit kohlensaurer Salze) die Menge des beim Glühen entwichenen Sauerstoffs, aus welcher sich ermitteln läßt, auf welcher Oxydationsstufe das Mangan im Erze steht (S. 1718).

Dieser Sauerstoffgehalt läßt sich auch nach den weiter oben (S. 1721) angegebenen docimastischen Methoden ermitteln. Bei reinen Erzen bleibt nach dem Glühen im Luftstrom Manganoxydul zurück, welches durch die Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde nicht in seiner Zusammensetzung verändert wird, wohl aber durch Isoxyde (RO), welche eine Bildung von Manganoxyd und nicht von Oxyduloxyd hervorrufen können. Kohlensaure Salze, welche beim Glühen ihre Kohlensäure nicht verlieren (z. B. kohlensaure Barytherde), können sogar mangansaure Salze erzeugen. Der Gehalt an Kohlensäure in dem beim Glühen des Braunsteins entweichenden Gas- und Dampfgemisch kann in einem Kaliapparate gefunden werden.

B. Kerl.

Druck von M. Bruhn in Braunschweig.